

**Chemische
und photochemische
Reaktionen an der
Titandioxidoberfläche**

Johann Steinle

1975

Chemische und Photochemische Reaktionen an der
Titandioxidoberfläche

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Johann Steinle
aus Augsburg
- 1974 -



Referent: Professor Dr. H.-P. Boehm

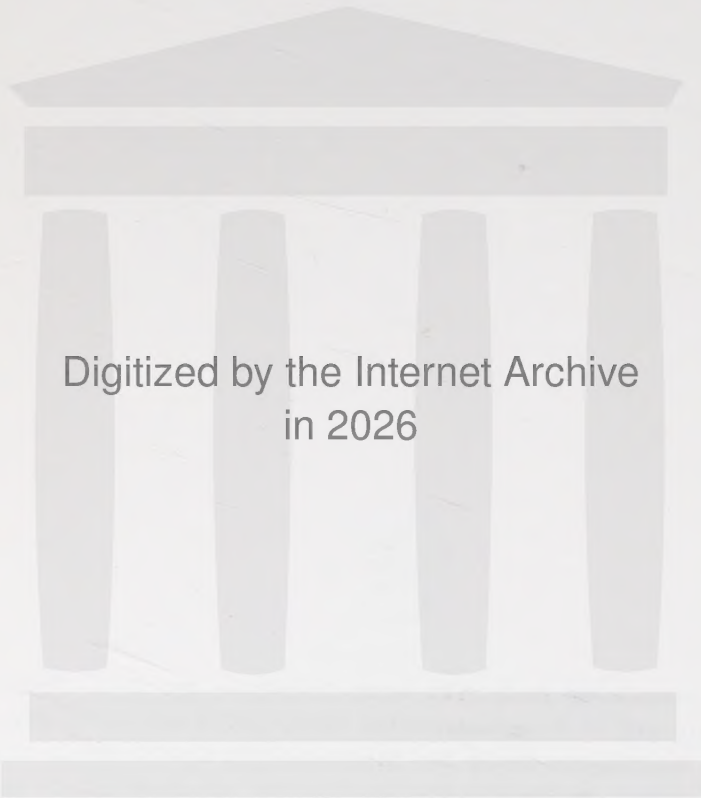
Korreferent: Professor Dr. A. Weiss

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 2. 1975

Diese Arbeit wurde am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm in der Zeit von Mai 1972 bis Juni 1974 ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm, der mir mit richtungsweisenden Ratschlägen bei der praktischen Ausführung sowie der Niederschrift dieser Arbeit zur Seite stand. Weiterhin bin ich ihm für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Außerdem gilt mein Dank Frl. C. Vieweger, Herrn B. Rau, Herrn A. Schweinfurth sowie Herrn J. Sasse, die mit viel Eifer und Interesse zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Einführung	1
Aufgabenstellung	10
Ausgangsmaterial	11
I. <u>Chemische Reaktionen am TiO_2</u>	17
1.1. Bestimmung der sauren Gruppen auf TiO_2 nach Benesi	17
1.2. Bestimmung der basischen Gruppen auf TiO_2 nach Benesi	26
1.3. Adsorption von organ. Säuren und Phenolen an TiO_2	32
1.4. Adsorption von o,o'-Dihydroxyazobenzolfarbstoffen	51
1.5. Reaktion von TiO_2 mit Silberionen	56
1.6. Reaktion von TiO_2 mit Sn(II) -Salzlösungen	58
1.7. Reaktion von TiO_2 mit Grignardverbindungen	67
II. <u>Photochemische Reaktionen am TiO_2</u>	79
2.1. Darstellung und Isolierung der "blauen" Titan- dioxide	79
2.2. Verhalten der reduzierten, "blauen" TiO_2 - Präparate bei hohen Temperaturen	80
2.3. Reaktion des bestrahlten TiO_2 mit Silberionen	82
2.4. Silberkeimmachweis nach der Bestrahlung von TiO_2 mit Hilfe der physikalischen Entwicklung	90
2.5. Bestrahlung von TiO_2 im Methanoldampf und in Methanol bei tiefen Temperaturen	92

	<u>Seite</u>
2.6. Reduktion von phosphat- bzw. arsenatbelegten TiO_2 -Präparaten in Methanol unter Bestrahlung	93
2.7. Bestrahlung von TiO_2 in Methanol bei Anwesenheit von Fluorid	96
2.8. Reduktion von $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1)-belegtem TiO_2 in Methanol (Vergleich zu ZnO)	98
2.9. Bestrahlung von TiO_2 in konzentrierter Salzsäure	100
2.10. Reaktion von TiO_2 mit benzolischer Buttergelblösung im Photometer	102
2.11. Photochemische Reduktion von TiO_2 mit verschiedenen Redoxsystemen	105
2.12. Reduktionsversuche mit den Systemen Jodat/Jodid und $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$	107
2.13. Reduktionsversuche von TiO_2 mit Ascorbinsäure, Methylenblau und Leukomalachitgrün	112
2.14. Reaktion von TiO_2 mit Uranylsalzlösungen im UV-Licht	114
2.15. Reduktionsversuche in organischen Substanzen	120
2.16. Bestrahlung von TiO_2 in Glyzerin, Mandelsäure und Mannit	123
2.17. Photochemische Reaktion von TiO_2 in Benzol	125
2.18. Bestrahlung von TiO_2 in Anilin und Dimethylanilin unter Stickstoff	139
2.19. Untersuchung des violetten Farbstoffes bei bestrahltem TiO_2 in Dimethylanilin	140
2.20. Bestrahlung von TiO_2 in Anilin und Dimethylanilin unter Luft - Untersuchung der Reaktionsprodukte	144

	<u>Seite</u>
2.21. Bestrahlung von TiO_2 in chlorhaltigen Substanzen - Qualitativer Chloridnachweis	146
2.22. Bestrahlung von TiO_2 in Chloressigsäurelösungen	148
2.23. Bestrahlung von TiO_2 in Chloressigsäure bei verschiedenen Temperaturen	157
2.24. Polystyrolbelegung von TiO_2 unter UV-Bestrahlung	160
2.25. Sauerstoffverbrauchsmessung bei der photochemischen Reaktion von TiO_2 in Benzol mit Hilfe der Warburg-Methode	167
2.26. Quantenausbeutebestimmung der photochemischen Reaktion von TiO_2 in Methanol	180
III. <u>Nachweis von Radikalen bei den photochemischen Reaktionen des TiO_2</u>	195
3.1. Photochemische Reaktionen von TiO_2 in einer Knallgasatmosphäre	195
3.2. Nachweis von O_2^- -Radikalen mit Adrenalin	196
IV. <u>Diffuse Reflexionsspektrometrie an belegten TiO_2-Präparaten</u>	200
4.1. Allgemeine Theorie	200
4.2. Experimentelles	203
4.3. Reflexionsspektren	205
Diskussion der Ergebnisse	215
Zusammenfassung	220
Literaturverzeichnis	

Einleitung

Titandioxid kommt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen vor, dem tetragonalen Rutil, dem ebenfalls tetragonalen Anatas und dem rhombischen Brookit.

Rutil und Anatas sind die wichtigsten Weißpigmente (Weltjahresproduktion mehr als zwei Millionen Tonnen).

In allen drei Modifikationen ist das Ti^{4+} -Ion verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. Jedes Sauerstoffion ist von drei Titanionen umgeben, die für sich in planarer Konfiguration ein annähernd gleichschenkliges Dreieck um das Sauerstoffion bilden. Der Unterschied innerhalb der drei Modifikationen liegt nur in der Verknüpfung der Oktaeder im Gitter.

Beim Anatas ist jedes Oktaeder über vier Kanten mit vier weiteren Oktaedern verbunden, während beim Brookit jedes Oktaeder über drei Kanten mit drei und beim Rutil jedes Oktaeder über zwei Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verbunden ist.

Aus den unterschiedlichen Aneinanderreihungen der Oktaeder bei den verschiedenen Modifikationen erklärt sich beim Rutil die gute Spaltbarkeit nach (110) und (100), beim Anatas nach (111) und (001), während beim Brookit eine deutliche Spaltbarkeit nicht vorhanden ist.

Schneidet man den Anatas in der (001)-Ebene, so erhält man durch die Struktur bedingt Ti-O-Bänder, in denen die Atome abwechselnd formal plus und minus $2/3$ einer Ladungseinheit tragen.

Es resultiert also eine Oberfläche, bei der sich die relativ hohe Restladung an den einzelnen Gitterplätzen abwechselt. Die Oberfläche wird deshalb leicht mit Substanzen reagieren, die

befähigt sind, diese Restladungen auszugleichen oder zumindest zu verringern.

Wasser kann zur Erhaltung der Koordinationszahl der Titanatome gebunden werden. Gleichzeitig mit dieser Anlagerung eines H_2O -Moleküls an ein Titanatom ist meistens der Übergang eines Protons auf das benachbart stehende Sauerstoffatom verbunden.



Damit entsteht eine Oberfläche, welche aus zwei verschiedenen Hydroxylgruppen aufgebaut ist, die sich auch in ihrem reaktiven Verhalten unterscheiden sollten. Chemische Untersuchungen (1, 2, 3, 4) bewiesen die Existenz sowohl basischer (a) wie auch saurer OH-Gruppen (b).

Ebenfalls konnten Smith und Yates diese beiden verschiedenen OH-Gruppen an Hand ihrer IR-Absorptionsbanden (3715cm^{-1} und 3675cm^{-1} bei 350°C) feststellen (5, 6).

Neuere Infrarotuntersuchungen von oberflächenständigen OH-Gruppen am TiO_2 sind bei Parfitt und Primet (7, 8) beschrieben. Sie fanden ebenfalls zwei verschiedene OH-Frequenzen.

Beim Rutil werden pro Elementarzelle vier Bindungen getrennt

[(001)-Spaltfläche], was hier dazu führt, daß jedes Ti-atom zur Erhaltung der Sechserkoordination je zwei Hydroxylgruppen trägt.

Energetisch noch günstiger ist beim Rutil die (110)-Spaltfläche, da hier pro Elementarzelle nur drei Bindungen getrennt werden müssen.

In dieser (110)-Fläche sind nun nicht alle Ti-atome gleichwertig, da immer abwechselnd an einem Ti-atom eine Valenz und am folgenden Ti-atom zwei Valenzen frei sind.

Chemische Reaktionen der Oberflächengruppen

Messungen des isoelektrischen Punktes ergaben einen Wert, der bei pH 6,6 liegt (2, 4). Die hydroxylierte Oberfläche des TiO_2 vermag also infolge ihres amphoteren Charakters sowohl mit Anionen wie mit Kationen Austauschreaktionen einzugehen.

Im alkalischen Bereich vermag TiO_2 Wasserstoffionen gegen Kationen wie z.B. Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} oder R^+ (= organisches Kation) auszutauschen. Im sauren Milieu hingegen werden Anionen wie z.B. F^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , CH_3COO^- gebunden (9 - 12).

Diese Versuche dienten dazu, die Anzahl der sauren bzw. basischen OH-Gruppen quantitativ zu bestimmen.

Die Gesamtzahl der OH-Gruppen konnte einmal durch Isotopenaustausch mit schwerem Wasser bestimmt werden (2, 9), zum anderen durch Acetylierung mit Acetanhydrid und Acetylchlorid oder durch Chlorierung mit SOCl_2 (2, 9).

Zur Erweiterung der gewonnenen Kenntnisse über die Anzahl und den Charakter der oberflächenständigen OH-Gruppen führen auch Umsetzungen von TiO_2 mit organischen Reagenzien (9, 10).

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Gesamtzahl der OH-Gruppen wäre die Veresterung mit Alkoholen und die nachfolgende Alkoxybestimmung nach ZEISEL (10, 13, 14).

Herrmann und Jenne-Baumann untersuchten die Reaktionen des TiO_2 mit vielen weiteren organischen Reagenzien näher und kamen zu den gleichen quantitativen Ergebnissen, wie sie zuvor mit anorganischen Reagenzien erzielt wurden (9, 10).

M. Herrmann (9) untersuchte außerdem die Adsorption von anionischen Farbstoffen aus wässriger Lösung und von kationischen Farbstoffen aus benzolischer Lösung, wobei gefärbte TiO_2 -Präparate entstanden.

Die Menge des chemisorbierten Farbstoffes ließ darauf schließen, daß sich ungefähr eine monomolekulare Farbstoffschicht auf der TiO_2 -Oberfläche ausbildet (1, 9).

Photochemische Reaktionen des TiO_2

Eine weitere Reaktionsklasse des TiO_2 sind die photochemischen Reaktionen beim Einwirken von UV-Licht.

Die Ursache für diese Reaktionen liegt in der geringen Breite der Bandlücke zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband ($3,2\text{eV} \approx 385\text{nm}$). Bei Rutil und Anatas treten geringe Unterschiede in der Breite der Bandlücke auf. Anatas $\sim 390\text{nm}$, Rutil $\sim 410\text{nm}$ (19).

UV-Licht mit einer Wellenlänge etwas kleiner als die Wellen-

länge der Absorptionskante ist photochemisch bei TiO_2 am wirksamsten. Es werden bei Einstrahlung Elektronen in das Leitfähigkeitsband gehoben. So erzeugt man ein Defektelektron im Valenzband. Diese Defektelektronen sind sehr starke Oxidationsmittel. Die zurückbleibenden Elektronen im Leitfähigkeitsband entsprechen Ti^{3+} -Ionen im Gitter oder Elektronen auf Anionen-Leerstellen (F-Zentren). Sie sind aber dort nicht fest gebunden, sondern haben die Möglichkeit, von einer Fehlstelle zu anderen zu wandern.

Dieser Wanderungsprozeß kann eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit verursachen. Man nennt deshalb das TiO_2 einen Elektronenüberschuß - oder n-Halbleiter. Auch ohne Bestrahlung, durch thermische Anregung ist diese Leitfähigkeit festzustellen, was in der Nichtstöchiometrie des TiO_2 begründet liegt: Homogenitätsbereich $\text{TiO}_{1,90} - \text{TiO}_{2,00}$ (15 - 17).

Das durch Sauerstoffunterschuß bedingte Ladungsdefizit im Kristallgitter wird durch überschüssige Elektronen ausgeglichen. Sie befinden sich auf den Donorniveaus, die entweder durch Ti^{3+} -Ionen oder durch Anionen auf Fehlstellen beschrieben werden können. Durch den geringen Abstand zwischen Leitungsband und Donorniveaus ($\sim 0,2\text{eV}$) können sie sehr leicht durch thermische Energie ins Leitungsband gehoben und eine elektrische Leitfähigkeit erzeugen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des TiO_2 ist seine Reduktionsempfindlichkeit. Wenn TiO_2 im Hochvakuum über 350°C erhitzt wird, verfärbt es sich blaugrau, an Luft dagegen bleibt es weiß.

Diese Verfärbung ist auf adsorbierte organische Verunreinigungen zurückzuführen, die bei etwa 350°C in der Lage sind, Ti^{4+} zu Ti^{3+} zu reduzieren (1, 4).

Zum erstenmal beobachtete Renz (20) eine blaugraue Verfär-

bung des TiO_2 bei der Belichtung von Suspensionen in Glycerin, Mannit, Weinsäure oder Mandelsäure.

Von nun an galt das Interesse dieser photochemischen Aktivität des TiO_2 und war Gegenstand vieler Untersuchungen, insbesondere wegen der großen technischen Bedeutung des Titandioxids als Weißpigment in der Farbindustrie.

Jacobsen (21) griff die Versuche von Renz erneut auf und analysierte die Reaktionsprodukte. Er fand beim Einsetzen von Glycerin oder Mandelsäure CO_2 bzw. Benzaldehyd; den blauen Rückstand glaubte er röntgenographisch als $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$ zu identifizieren.

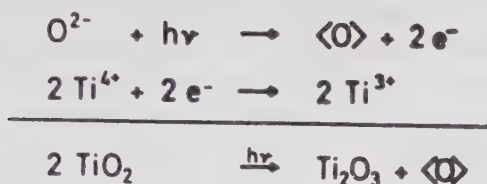
Außerdem wurde festgestellt, daß bei TiO_2 enthaltenden Anstrichen im Licht und bei Einwirkung von Feuchtigkeit das Bindemittel zerstört wird, was ein Ablösen des Pigments zur Folge hat. Diesen Vorgang, der durch Regen beschleunigt wird, nennt man Kreiden.

Die Ursache für dieses Kreiden führte Jacobsen auf Reaktionen während der Reoxidation des Ti^{3+} zurück.

Weylund Fjorland (22) erklärten diese Blaufärbung des TiO_2 als photochemische Reduktion und stellten die Theorie auf, daß atomarer Sauerstoff aus dem Gitterverband unter Zurücklassung zweier Elektronen pro Sauerstoffatom freigesetzt wird und durch das Gitter an die Oberfläche diffundiert.

Die zurückbleibenden Elektronen können nun Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren. Das Ti^{3+} -Ion zeigt dann aufgrund seiner starken Polarisierung durch das umgebende Feld eine große Lichtabsorption. Die Sauerstoffstome, die zur Oberfläche diffundieren und dort physisorbiert werden, sind dann das eigentliche oxidierende Agens für das Bindemittel.

Diese Beobachtungen wurden von Renz in folgendem Schema erklärt:



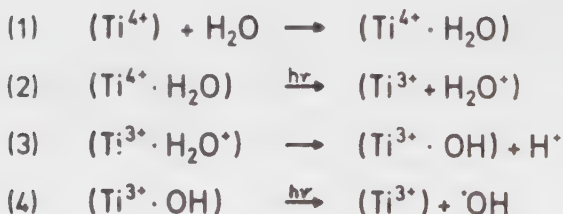
Es müßte sich also das TiO_2 auch bei Belichtung im Vakuum durch Abpumpen des Sauerstoffs $\langle \text{O} \rangle$ oder des daraus gebildeten O_2 blaugrau verfärben, was aber nicht festgestellt werden konnte.

Aufgrund von Untersuchungen von Gray (15), Rees (23) und Sandler (24), die erkannten, daß eine TiO_2 -Oberfläche bereits größere Mengen von Ti^{3+} -Ionen und freie Elektronen enthält, daß außerdem die Sauerstoffdiffusion bei Raumtemperatur völlig unbedeutend ist, und daß der adsorbierte Sauerstoff großen molekularen Charakter besitzt, korrigierten Vondjidis und Clark (25) das äußerst lückenhafte Bild von Weyl und Førlund.

Nach ihrer These wird der durch UV-Strahlung freigesetzte atomare Sauerstoff, der entweder aus unmittelbar unter der Oberfläche liegenden Schichten stammt oder durch einen katalytisch initiierten Vorgang vom organischen Material, z.B. vom Bindemittel der Lacke geliefert wird, von anwesenden Oberflächenelektronen gebunden.

Die Umgebung des Pigments löst bei der Bestrahlung diesen atomaren Sauerstoff ab und reagiert mit ihm. Somit wird das organische Bindemittel der Lacke durch TiO_2 zerstört und das Pigment beginnt abzukreiden.

Eine weitere, neuere Theorie dieses Kreidungsvorganges stammt von Völz, Kämpf und Fitzky (26, 27) von den Farbfabriken BAYER. Sie gehen davon aus, daß beim Kreidungsprozeß H_2O vorhanden sein müsse und daß weiterhin statt des atomaren Sauerstoffatoms Hydroxylradikale entstünden, die das Bindemittel oxidativ abbauen. Der Nachweis für OH-Radikale gelang ihnen durch ESR-Messung. Chemisch konnten OH-Radikale von mir durch Hydroxylierung von Acetanilid nachgewiesen werden (13). Die Hydroxylierung erfolgte nur in o- und p-Stellung des Ringes zum Ersts substituenten, was für Oxidationsreaktionen mit OH-Radikalen bezeichnend ist. Rein formal läßt sich folgender Reaktionsablauf aufstellen:



Die Erzeugung von Hydroxylradikalen wird nur dadurch ermöglicht, daß eine stark elektronenverbrauchende Reaktion wie die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} beteiligt ist. Dazu ist aber nötig, daß die gebildeten Ti^{3+} -Ionen fortlaufend zu Ti^{4+} reoxidiert werden, damit es zu einer kontinuierlichen OH-Radikalerzeugung kommen kann. Das wahrscheinlichste Oxidationsmittel für diese Reoxidation ist Luftsauerstoff.



Nachdem aber bekannt ist, daß H_2O -Anlagerung an der TiO_2 -Oberfläche durch Ausbildung zweier verschiedener OH-Gruppen geschieht, ist Gleichung (1) umzuformulieren.

Aufgrund von Untersuchungen zur Quecksilberoxidation durch TiO_2 im UV-Licht und der Bestimmung der wirksamen Wellenlänge des eingestrahltten Lichts kommt Kaluza (11) ebenfalls zu der Erkenntnis, daß OH-Radikale im Photooxidationsprozeß das oxidierende Agens sind. Die Erkenntnis beruht auf der Beobachtung, daß Ersatz von OH^- durch Phosphat die Reaktion beeinflußt. Bei der Reaktion wird H_2O gebildet. Durch nachfolgende Versuche mit organischen Reagenzien suchte er seine Theorie weiter zu stützen. Er entwickelte folgenden Mechanismus des Reaktionsablaufs:

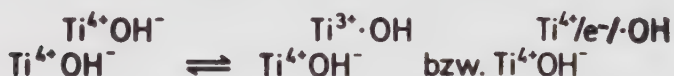
Da die basischen OH-Gruppen des TiO_2 beim Photooxidationsprozeß eine besondere Rolle spielen, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um die Entstehung von OH-Radikalen und Ti^{3+} -Ionen bzw. Elektronen auf Anionenfehlstellen.

Das Lichtquant tritt mit TiO_2 in Wechselwirkung unter Bildung eines Elektron-Loch-Paares, d.h. es entsteht ein freies Elektron, das von einem Sauerstoffion stammt.

Im weiteren Verlauf gibt ein OH-Ion der Oberfläche ein Elektron an das Loch ab, und es entsteht ein OH-Radikal, das nun seinerseits das positive Loch darstellt.

Das Elektron reduziert Ti^{4+} zu Ti^{3+} oder wird in einer Anionenfehlstelle gebunden. Das OH-Radikal bleibt physisorbiert. Bei Anwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners geht das OH-Radikal mit diesem eine Reaktion ein, während für die Elektronen die verbleibenden Anionenfehlstellen in der Oberfläche zur Verfügung stehen.

Folgendes Reaktionsschema soll diese Theorie ausdrücken:



Aufgabenstellung

Im ersten Teil dieser Arbeit, der sich mit den chemischen Reaktionen am TiO_2 beschäftigt, wurde versucht, die Acidität oder Basizität der Oberflächengruppen genauer zu bestimmen.

Anlehnend an Arbeiten von Herrmann (9) und Jenne-Baumann (10) sollten weitere Reaktionen mit organischen Reagenzien und organischen Azofarbstoffen durchgeführt werden. Weiterhin wurde der Austausch von Protonen der Oberflächen-OH-Gruppen gegen Metallionen der Nebengruppenelemente untersucht. Fürniss (12) beobachtete bei seinen Versuchen, den aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff mit Grignardverbindungen zu bestimmen, eine Blaufärbung des TiO_2 . Diese Verfärbung sowie eine mögliche Reduktion des TiO_2 wurden ebenfalls untersucht.

Der zweite Teil beschreibt photochemische Reaktionen am TiO_2 . Es wurden die Darstellungsmöglichkeit sowie die Eigenschaften und die verschiedenen Reaktionsarten des "blauen" TiO_2 untersucht.

Weitere Versuche wurden durchgeführt, um das Verhalten des TiO_2 in verschiedenen organischen Medien bei Einstrahlung von

Licht zu studieren.

Im dritten Teil der Arbeit wurden Versuche unternommen, die intermediär bei der photochemischen Reaktion des TiO_2 auftretenden Radikale zu identifizieren.

Der letzte Teil befaßt sich mit den Reflexionsspektren von belegten TiO_2 -Präparaten.

Ausgangsmaterial

Für die Untersuchungen wurden folgende Präparate mit den nachstehenden Eigenschaften verwendet.

(1) Anatas "P25 alt":

Hergestellt von der Firma DEGUSSA durch Flammenhydrolyse von TiCl_4 ; spezifische Oberfläche (N_2 -Adsorption bei 77°K: $16,2\text{Å}^2$: $56\text{m}^2/\text{g}$. Enthalten sind $8,0\mu\text{val/g Na}^+$, $3,5\mu\text{val/g K}^+$, $6,3\mu\text{val/g Ca}^{2+}$ sowie $60,2\mu\text{val/g Cl}^-$. $440\mu\text{Mol OH/g TiO}_2$.

(2) Anatas "P25 neu":

Eine spätere Lieferung von Präparat 1 aus dem Jahre 1966 besitzt eine spezifische Oberfläche von $39\text{m}^2/\text{g}$. $290\mu\text{Mol OH/g TiO}_2$.

(3) Anatas " TiO_2 -Sol":

Dieses Präparat wurde aus einem stark salzsauren Sol isoliert, das von den Farbenfabriken BAYER bezogen wurde. Das Sol wurde verdünnt, mit NaHCO_3 das TiO_2 ausgeflockt, mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, filtriert und mit Wasser bis zum chloridfreien Zustand gewaschen. Seine spezifische Oberfläche betrug $200\text{m}^2/\text{g}$. Im Elektronenmikroskop ließ es poröse Teil-

chen erkennen (9).

(4) Rutil "CL D391":

Dieses Präparat stammte von der Firma British Titan Products und wurde dampfhydrolytisch aus TiCl_4 hergestellt. Seine spezifische Oberfläche beträgt $17\text{m}^2/\text{g}$.
 $165\mu\text{Mol OH/g TiO}_2$

(5) Rutil "PON 144":

Hergestellt nach dem Sulfatprozeß aus $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ von der Firma BAYER. Spezifische Oberfläche: $91\text{m}^2/\text{g}$.
 $1070\mu\text{Mol OH/g TiO}_2$

(6) Rutil "Ru 6":

Ein von H. Miller 1972 in unserem Institut hergestelltes Präparat (14). Es wurde durch Hydrolyse (mit siedendem H_2O) aus TiCl_4 gewonnen. Seine spezifische Oberfläche ist $26,3\text{m}^2/\text{g}$.

$210\mu\text{Mol OH/g TiO}_2$

(7) Phosphatbelegtes TiO_2 -P25 alt ($\text{TiO}_2(\text{P})$)

$0,5\text{g TiO}_2$ -P25 alt wurden mit $3\text{ml } 0,05\text{n H}_3\text{PO}_4$ aufgeschlämmt und 20 Stunden bei 110° im Trockenschrank getrocknet ($300\mu\text{Mol H}_3\text{PO}_4/\text{g}$).

(8) NaOH-belegtes TiO_2 -P25 alt ($\text{TiO}_2(\text{Na})$)

$0,5\text{g TiO}_2$ wurden mit $3\text{ml } 0,1\text{n NaOH}$ aufgeschlämmt und 20 Stunden bei 110° im Trockenschrank getrocknet ($600\mu\text{Mol NaOH/g}$).

Geräte

- (1) Der UV-Strahler war, wenn nicht anders vermerkt, ein Quecksilber-Hochdruckbrenner Q81 der Firma Original Hanau Quarzlampen G.m.b.H., der ein langwelliges UV-Licht lieferte. Das Maximum der Spektrallinie lag bei

der Hg-Linie 366nm. Als weitere Strahlungsquelle diente eine Quecksilber-Tauchlampe TQ150Z2 der Firma Original Hanau Quarzlampen G.m.b.H..
 Spektrale Energieverteilung von TQ150Z2 (29)

250 - 300nm	8,3
300 - 350nm	3,4
350 - 400nm	14,2
400 - 450nm	3,2
450 - 500nm	-
500 - 550nm	13,8
550 - 600nm	0,8
600 - 750nm	-

- (2) Die Kohlenstoffgehalte wurden mit einem coulometrischen Titrierautomat Typ CTA5C (Fa. R. Schoeps, Duisburg-Beek) bestimmt. Der Kohlenstoff wird dabei in CO_2 überführt, das daraufhin in einer basischen Lösung quantitativ absorbiert wird und titrationselektrolytisch bestimmt wird. Das Gerät wurde ursprünglich zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl entwickelt, hat sich aber auch bei der Bestimmung ähnlich kleiner Kohlenstoffgehalte auf Festkörpern bewährt.
- (3) Die potentiometrische Titration von Chlorid wurde an einem Titrierautomaten pH-Meter 26 (Fa. Radiometer Kopenhagen) durchgeführt.
- (4) Das manometrische Verfahren nach Warburg (96, 97):
 Das Prinzip der manometrischen Warburg-Methode besteht darin, Bildung bzw. Verbrauch von Gasen bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur als Druckzu- und -abnahme zu messen.

Die Reaktionsgefäße sind kegelförmig, bestehend aus

Hauptraum und Kipperbirne. Dazu ist die Birne noch mit einem eingeschliffenen Gasventil versehen, das zusammen mit dem Dreiweghahn des Manometers einen Gaswechsel während des Versuchs ermöglicht.

Die Reaktionsgefäße werden an zweischenklige Manometer angeschlossen. Der eine der beiden Kapillarschenkel ist mit der Atmosphäre der andere über einen Dreiweghahn mit dem Reaktionsraum verbunden. Beide Schenkel besitzen eine Graduierung: 1cm der Skala entspricht einem Kapillarvolumen von $10\mu\text{l}$. Mit einem Bodenventil läßt sich die Manometerflüssigkeit (Brodieselösung) beliebig hoch einstellen.

Brodieselösung:

11,5g NaCl in 200ml H_2O und 2,5g Cholsäure in 100ml H_2O gelöst. Zur Cholsäure wird gerade soviel NaOH zugesetzt, bis sie in Lösung geht. Dann werden beide Lösungen vereinigt, einige Tropfen einer konz. alkoholischen Methylenblaulösung dazugegeben und auf 500ml aufgefüllt.

10 Meter Brodieselösung = 1 phys. Atm $\hat{=}$ 760mm Hg

Die Reaktionsgefäße sowie das Manometer müssen peinlichst sauber gehalten werden und vor der Messung mit Quecksilber geeicht werden.

Um die Temperatur während eines Versuches konstant zu halten, wird das ganze Reaktionsgefäß in einen Thermostaten getaucht.

Zur Kontrolle dient ein als Thermobarometer (TB) bezeichnetes Reaktionsgefäß, das mit etwas H_2O beschickt ist. Soweit es überhaupt Druckschwankungen anzeigt, sind diese für die Meßergebnisse der Versuche zu berücksichtigen.

Um einen raschen und vollständigen Gasaustausch im Reaktionsgefäß zu erreichen, muß während des Versuchs kräftig geschüttelt werden.

Die Brodielösung in dem mit dem Gefäß verbundenen Schenkel hält man mit dem Quetschhahn am Bodenventil stets auf dem gleichen Niveau, um das Gasvolumen konstant zu halten. Normalerweise wählt man die Marke 15 als Bezugspunkt. Ist die Brodielösung während des Versuchs im offenen Manometerschenkel soweit gestiegen, daß sie die Grenze der Markierung erreicht hat, so kann man ganz schnell den Dreiweghahn öffnen, das Manometer auf den Bezugspunkt einstellen, den Hahn wieder schließen und weiter messen. Für den Endwert hat man nur alle Druckdifferenzen der Zeitintervalle zu addieren.

Zu Beginn des Versuchs muß die Lösung (Suspension) im Reaktionsgefäß die Temperatur des Bades annehmen; daher schüttelt man zuerst etwa 5-10 Minuten bei geöffnetem Dreiweghahn. Nach dem Schließen des Hahnes beginnt man mit den Ablesungen. h_1 ist die am linken Schenkel abgelesene Marke, wenn der rechte Schenkel auf die Marke 15 eingestellt wird.

DTB sind die entsprechenden Veränderungen des Thermo-
barometers. Man korrigiert dann die h_1 -Werte mit den DTB-
Werten und trägt die Ergebnisse in die Spalte h_2 ein.

Allgemein gilt:

h_1	DTB	h_2
Zunahme um a [mm]	Abnahme um b [mm]	$a + b$ [mm]
Abnahme um a	Zunahme um b	$a + b$
Zunahme um a	Zunahme um b	$a - b$
Abnahme um a	Abnahme um b	$a - b$

Die Werte in Spalte h_2 werden mit der Gefäßkonstanten multipliziert und ergeben die μl Gasvolumenänderung dv bei Normalbedingungen (0°C , 1Atm)

$$dv[\mu\text{l}] = h_2[\text{mm}] \cdot K_n$$

Die Gefäßkonstante K_n wird nach der Gleichung

$$K_n = \frac{(V_{\text{ges}} - V_{\text{flüss}}) \cdot \frac{273}{273 + t}}{10} + \frac{\alpha V_{\text{flüss}}}{10} \quad \text{berechnet.}$$

V_{ges} ist das Gesamtvolumen (in cm^3) des Reaktionsgefäßes und der Manometerkapillare bis zum Bezugspunkt (Marke 15). Es muß vor dem Versuch durch Eichung ermittelt werden.

$V_{\text{flüss}}$ ist das Volumen der in das Reaktionsgefäß eingipettierten Lösung.

t ist die Temperatur ($^\circ\text{C}$) des Thermostatenbades und α der Bunsenschen Absorptionskoeffizient (Gasmenge, gelöst in 1ml Lösung bei 1Atm. Gasdruck und der Temperatur $t^\circ\text{C}$). Er beträgt für das System "Sauerstoff in Benzol" bei 25°C 0,2045.

$$\mu\text{Mol Gas} = \frac{\mu\text{l Gas}}{22,415} \qquad \mu\text{Val Gas} = \frac{\mu\text{l Gas}}{22,415} \cdot W$$

W = Wertigkeit; für Sauerstoff = 2

I. Chemische Reaktionen am TiO_2

1.1 Bestimmung der sauren Gruppen auf TiO_2 nach Benesi

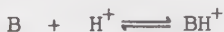
Viele Metalloxidkatalysatoren besitzen auf ihrer Oberfläche in größeren Mengen saure Zentren.

In wasserfreiem Medium ist es im Gegensatz zum wässrigen möglich, auch sehr stark saure Gruppen zu bestimmen. Dazu müssen aber entsprechende Indikatoren benützt werden. Bei zahlreichen Arbeiten (30 - 37) wurden Farbbasen, die sog. Hammett-Indikatoren verwendet, um in benzolischer Lösung die Festkörpersäuren mit organischen Basen zu titrieren.

1.1.1. Theorie

a) Säurestärke

Die Säurestärke einer Festkörperoberfläche ist definiert als die Fähigkeit, Protonen zu spenden. Ist nun an der Oberfläche eine neutrale Farbbase adsorbiert, so kann diese je nach Säurestärke in ihre konjugierte Säure umgewandelt werden gemäß folgender Reaktionsgleichung



Quantitativ wird die Säurestärke durch die H_0 -Funktion von Hammett und Deyrup (38) beschrieben:

$$\text{H}_0 = -\log a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}}$$

a_{H^+} ist die Protonenaktivität der Oberflächensäure.

f_B und f_{BH^+} sind die Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten neutralen Base und ihrer konjugierten Säure.

oder

$$H_O = pks + \log [B] / [BH^+]$$

$[B]$ und $[BH^+]$ sind die Konzentrationen der neutralen Base und ihrer konjugierten Säure.

Vollzieht sich die Reaktion nicht durch Protonenübergang, sondern durch Elektronenpaarübertragung, dann wird H_O folgendermaßen ausgedrückt:

$$H_O = -\log a_A \cdot f_B / f_{AB}$$

$$\text{oder } H_O = pks + \log [B] / [AB]$$

a_A bedeutet die Aktivität der Lewis-Säure bzw. des Elektronenpaarakzeptors.

Doch bestehen nach Benesi kaum Zweifel, daß alle Farbreaktionen durch Protonenübergänge stattfinden.

b) Anzahl der sauren Stellen

Die Konzentration der Säuregruppen auf einer Festkörperoberfläche wird meistens in mMol saurer Stellen pro Gewichtseinheit ausgedrückt. Die Bestimmung erfolgt durch Messung des Verbrauchs einer Base, die mit der Festkörpersäure reagiert.

Für die nachfolgenden Bestimmungen wurde n-Butylamin ($pks = 10,77$) als Base verwendet. Nach Benesi (31, 32) wird die Festkörpersäure, die in Benzol suspendiert ist,

mit n-Butylamin unter Verwendung von Hammett-Indikatoren titriert. Die Farbe der basischen Form des Indikators geht über in die Farbe der sauren Form, wenn dieser am sauren Feststoff adsorbiert ist. Der Verbrauch an n-Butylamin, der erforderlich ist, die Farbe der basischen Form des Indikators wiederherzustellen, bedeutet ein Maß für die Anzahl der sauren Stellen an der Oberfläche. Da die Titrationsbase den Indikator, der an den sauren Stellen adsorbiert ist, verdrängen muß, muß ihre Basizität größer sein als die des Indikators.

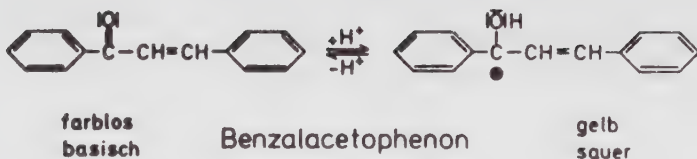
Die Verwendung von mehreren Indikatoren mit verschiedenen pks-Werten ermöglicht eine Bestimmung der Anzahl der sauren Stellen unterschiedlicher Säurestärken.

Die bei den Versuchen verwendeten Indikatoren sind zusammen mit ihren pks-Werten und der Säurekonzentration, bei der 50% in die saure Form umgewandelt ist, in der folgenden Tabelle zusammengestellt (37).

Tabelle 1

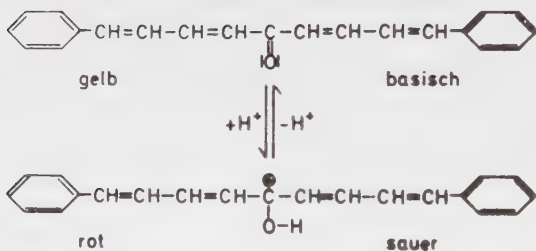
Hammet-Indikator	Farbe		pks	Säurestärke (% H_2SO_4)
	saure Form	bas. Form		
Benzalacetophenon	gelb	farblos	-5,6	71
Dicinnamalaceton	rot	gelb	-3,0	48
Benzolazodiphyllamin	violett	gelb	+1,5	0,02
Buttergelb	rot	gelb	+3,3	$3 \cdot 10^{-4}$
Methylrot	rot	gelb	+4,8	-
Neutralrot	rot	gelb	+6,8	$8 \cdot 10^{-8}$

Im folgenden sind die Strukturen der Indikatoren in ihrer basischen und sauren Form angegeben.



Benzalacetophenon

Abb. 1



Dicinnamalacetone

Dicinnamalacetone

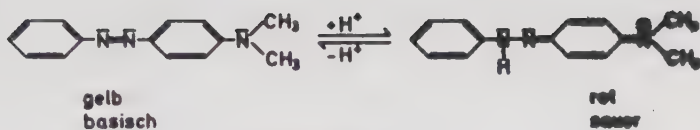
Abb. 2



Benzolazodiphenylamin

Benzolazodiphenylamin

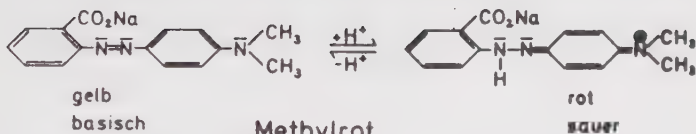
Abb. 3



Buttermilch

Buttermilch

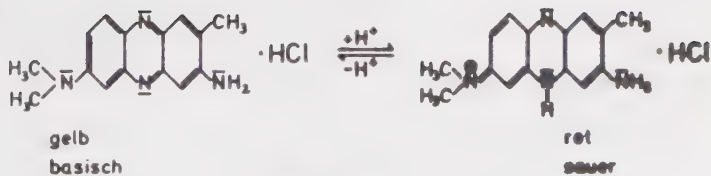
Abb. 4



Methylrot

Methylrot

Abb. 5



Neutralrot

Neutralrot

Abb. 6

Bei der Verwendung dieser vorstehenden Indikatoren kann nach Walling (30) und Hirschler (33) beim Titrieren nicht zwischen Protonen und Lewis-Säuren unterschieden werden.

1.1.2. Versuchsdurchführung

Die Titration wurde mit 0,01n n-Butylamin (reinst) in wasserfreiem Benzol mit Hilfe einer Mikrobürette der Fa. Ströhlein durchgeführt.

200mg des bei 110°C getrockneten Feststoffes wurden in einem verschließbaren 20ml Präparateglas mit 5ml wasserfreiem Benzol und 4 Tropfen Indikatorlösung (bei Benzalacetophenon 10 Tropfen) versetzt. Die Indikatoren waren als 0,01 molare Lösungen in Benzol zubereitet.

Unter gutem Rühren mittels eines Magnetrührers wurde in trockener Stickstoffatmosphäre titriert.

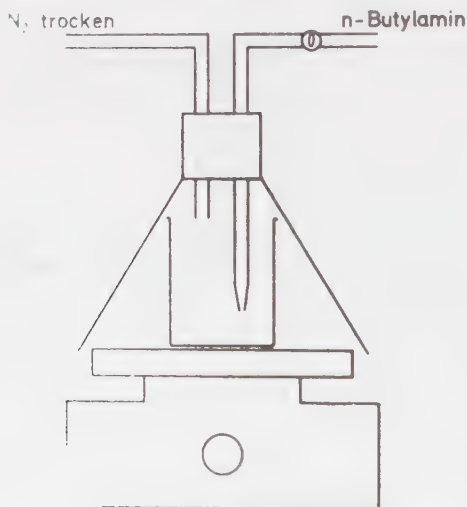


Abb. 7: Skizze des Versuchsaufbaus

Obwohl sehr langsam titriert und nach jeder Zugabe eines Tropfens gewartet wurde, konnte ein genauer Titrationsendpunkt nicht festgestellt werden. Zwar ging die Farbe des Indikators von der sauren Form über eine Mischfarbe in die basische Form über, aber meist war nach 6 - 8 Stunden Stehenlassen die Mischfarbe oder sogar die Farbe der sauren Form wieder entstanden.

Wegen dieser ungünstigen Erfahrungen wurde die Durchführung abgewandelt:

In die mit Feststoff, Benzol und Indikator gefüllten Gläser wurden ansteigende Mengen n-Butylamin gegeben und anschließend 6 Stunden auf einer Schüttelmaschine gut geschüttelt.

Hierbei kann im Farbvergleich ein Umschlagsbereich relativ sicher festgestellt werden.

Beispiel:

Feststoff: "Anatas P25 neu"

Indikator: Methylrot

Glasnummer	1	2	3	4	5
Menge zugesetztes Butylamin in ml	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4
Farbe	rot	orange	orange	gelb	gelb

Der Umschlagsbereich liegt bei einer Butylaminzugabe von 2,2 bis 2,3ml, was 110 - 115 $\mu\text{mol/g TiO}_2$ entspricht.

Diese Methode wurde bei allen untersuchten Feststoffen eingehalten.

1.1.3. Ergebnisse

Tabelle 2 Anzahl der sauren Stellen bei verschiedenen TiO_2 -Präparaten

Substanz	Verbrauch an n-Butylamin in $\mu\text{mol/g}$					
	Indikator					
	A	B	C	D	E	F
P25 alt	-	-	-	-	110-115	220-230
P25 neu	-	-	-	-	110-115	220-230
P25 alt (P) ⁺	-	155-160	155-160	155-160	230-240	-
PON 144	175-210	200-210	200-210	205-215	415-425	650-750
Ru 6	-	-	-	-	125-140	250-350
CLD391	-	70-80	75-80	75-80	75-80	130-140

⁺ P25 alt (P): Anatas P25 alt mit $300 \mu\text{Mol H}_3\text{PO}_4/\text{g}$ belegt

Indikatoren:

A = Benzalacetophenon	pks -5,6
B = Dicinnamalaceton	pks -3,0
C = Benzolazodiphenylamin	pks +1,5
D = Buttergelb	pks +3,3
E = Methylrot	pks +4,8
F = Neutralrot	pks +6,8

Beim Anatas P25 alt ergeben sich zwei Gruppen saurer Stellen mit verschiedenen pks. Die erste Gruppe (entsprechend der Hälfte der sauren OH-Gruppen auf dem TiO_2) besitzt einen pks von 4,8, die zweite dagegen, wiederum der Hälfte der sauren OH-Anzahl entsprechend, besitzt einen pks von 6,8. Beim pks von Neutralrot sind dann sämtliche sauren Stellen (= OH-Gruppen) erfaßt ($220 \mu\text{Mol/g}$).

P25 neu ergibt zahlenmäßig das gleiche Ergebnis wie P25 alt, jedoch ist keine Relation zwischen einem ganzzahligen Teil der OH-Gruppen und der Anzahl der sauren Stellen erkennbar.

Durch Belegen von Anatas P25 alt mit $300\mu\text{Mol}$ Phosphorsäure wird die Oberfläche wesentlich acider. Die sauersten Gruppen besitzen bereits einen pks von $-3,0$. Eine Erklärung wäre, daß die leeren d-Orbitale des Ti^{4+} -Ions Elektronen von der Phosphatgruppe partiell herausziehen und somit den positiven Charakter in der Phosphatgruppe erhöhen. Die Protonen können somit leichter abdissoziieren - die Säurestärke wird somit erhöht. Das Ausmaß der Aciditätserhöhung von $\text{pks} \approx 4 \pm 0,7$ auf $\text{pks} \approx -4 \pm 1$ ist dennoch Überraschend.

Der Umschlagspunkt bei Benzalacetophonon ($\text{pks} = -5,6$) von gelb nach farblos ist sehr schwer erkennbar, da zwischen den Farben der sauren und der basischen Form nur schwer unterschieden werden kann. Die Bestimmung mit Neutralrot ergab keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Die extrem saure Oberfläche ($\text{pks} = -5,6$) von PON 144 ist sehr wahrscheinlich auf die bei der Herstellung adsorbierten Sulfationen zurückzuführen. Bei CLD391 besitzen die acidesten Gruppen einen pks von $-3,0$. Dieser niedere pks dürfte seinen Grund in adsorbierter HCl besitzen. Rutil 6, der frei von adsorbierten Chloridionen ist, besitzt an seinen acidesten Stellen einen pks von $4,8$. Auch hier ergab sich bei Neutralrot kein genauer Umschlagsbereich.

1.1.4. Subjektivität und Fehler der Messungen

Die $0,01\text{N}$ n-Butylamin-Lösung wurde potentiometrisch eingestellt. Der berechnete Fehler betrug aufgerundet 1% . Innerhalb der gemessenen Umschlagsbereiche ist dieser Fehler ohne

Bedeutung und kann daher vernachlässigt werden.

Die Umschlagspunkte wurden durch Farbvergleich bestimmt, und zwar wurde unterschieden zwischen einer Reihe gleich heller Farben und der nächst dunkleren (im Falle von Benzalaceton zwischen farblos und leicht gelblich). In den meisten Fällen waren die Farbunterschiede äußerst gering und deshalb nicht immer eindeutig feststellbar. Aus diesem Grunde wurde bei jeder Bestimmung ein relativ großer Bereich als Ergebnis angegeben. Mit großer Sicherheit darf angenommen werden, daß der genaue Umschlagspunkt innerhalb der angegebenen Bereiche liegt. Eine größere Genauigkeit ist bei dieser Art der Messung nicht erzielbar.

1.2. Bestimmung der basischen Gruppen auf TiO_2 nach Benesi

Weit weniger beachtet und daher angewendet wurde bisher die Bestimmung der Basenstärke einer Festkörperoberfläche. Nur einige Arbeiten (39 - 42) befaßten sich im Gegensatz zur Bestimmung der Säurestärke auf Festkörperoberflächen nach Benesi mit dieser Methode. Die jetzige Methode (42) besteht ähnlich der Bestimmung nach Benesi in der Titration von Festkörpern, suspendiert in Cyclohexan oder Benzol, mit Benzoesäure. Dazu wurde eine Reihe geeigneter H-Indikatoren ausgewählt.

1.2.1 Theorie

Analog der H_0 -Funktion der Säurestärke auf einer Festkörperoberfläche wird hier quantitativ die Basenstärke nach Hammett

und Deyrup (38) durch die H_- -Funktion ausgedrückt:



$$H_- = -\log a_{H^+} \cdot f_{B^-}/f_{BH}$$

$$\text{oder } H_- = pK_{BH^-} \log [BH] / [B^-]$$

a_{H^+} ist wiederum die Protonenaktivität der Oberflächensäure, $[BH]$ und $[B^-]$ sind die Konzentrationen der protonierten und der negativ geladenen Base.

Die bei den Versuchen verwendeten H_- -Indikatoren sind in folgender Tabelle mit den pks und den Farbumschlägen aufgeführt:

Tabelle 3 (37)

Hammett-Indikator	Farbe		pks
	Neutral(BH)	Basisch(B ⁻)	
Bromthymolblau	gelb	grün	7,2
2.4.6.-Trinitroanilin	gelb	rötlichorange	12,2
2.4.-Dinitroanilin	gelb	violett	15,0
4-Chlor-2-nitroanilin	gelb	orange	17,2
4-Nitroanilin	gelb	orange	18,4
4-Chloranilin	farblos	rosa ⁺	26,5 ⁺⁺

⁺ Diese Farbe verschwindet bei Zugabe von Benzoesäure

⁺⁺ Dieser Wert wurde angenommen aus den Daten von Stewart und Dolman

1.2.2. Versuchsdurchführung

Die Ausführung dieses Versuches geschah analog der Versuchsbeschreibung 1.1.2.

Als Titrationsmittel wurde zuerst eine 0,01n Benzoesäure in absolutem Benzol benutzt.

Die Indikatoren wurden als 0,1%ige benzolische Lösung zugegeben.

Als sich bei der Titration mit Benzoesäure ($pK_s = 4,2$) keine Farbveränderungen der Indikatoren erkennen ließen, wurde die Benzoesäure in der zweiten Versuchsreihe durch die stärkere 0,01n Chloressigsäure ($pK_s = 2,85$) in Benzol ersetzt. Der Grund hierfür könnten die sauren OH-Gruppen sein, deren $pK_s = 4,8$ in der gleichen Größenordnung liegt wie der der Benzoesäure. Deshalb wäre es möglich, daß sie einen negativen Einfluß auf die Titration haben.

1.2.3 Ergebnisse

a) Titration mit 0,01n Benzoesäure

Tabelle 4 Anatas P25 alt

Indikator	Farbe des TiO_2 vor der Titration	Umschlagspunkt
Bromthymalblau	gelb/gelborange	äußerst schlechter Farbumschlag; nach Zugabe von NaOH blau

Tabelle 4

Anatas P25 alt

(Fortsetzung)

Indikator	Farbe des TiO_2 vor der Titration	Umschlagspunkt
2.4.6.-Trinitroanilin	gelb	kein sichtbarer Umschlag; bei Zugabe von NaOH rötlichorange
2.4.-Dinitroanilin	gelb	kein Farbumschlag
4-Chlor-2nitroanilin	gelb	mit NaOH gelbe Farbe kein Farbumschlag
4-Nitroanilin	gelb	mit NaOH gelb
4-Chloranilin	weiß	bei NaOH-Zugabe weiß

b) Titration mit 0,01n Chloressigsäure

Tabelle 5

P25 alt

Indikator	Farbe des TiO_2 / Indikator vor der Titration	Farbe nach Zu- gabe der Säure
a) Bromthymolblau	kräftig orange	rosa
b) 2.4.6.-Trinitroanilin	gelborange	
c) 2.4.-Dinitroanilin	hellgelb	keine
d) 4-Nitroanilin	hellgelb	Farb-
e) 4-Chlor-2-nitroanilin	gelb	änderung
f) 4-Chloranilin	farblos	

Bei P25 alt kann immerhin geschlossen werden, daß 2.4-Dinitro-anilin nicht mehr als Anion adsorbiert wird, d.h. der pks der am stärksten basischen Stellen muß zwischen 12,2 und 15 liegen.

Tabelle 6 PON 144

Indikator	Farbe des TiO_2 /Indikator vor der Titration	Farbe nach Säure- zugabe
a	braunrot	violett
b	gelb	
c	gelb	
d	gelb	keine Farb- änderung
e	gelb	
f	farblos	

Tabelle 7 P25 neu

Indikator	Farbe des TiO_2 /Indikator vor der Titration	Farbe nach Säure- zugabe
a	orange	rosa
b	gelb	
c	gelb	
d	gelb	keine Farb- änderung
e	gelb	
f	weiß	

Tabelle 8

Ru 6

Indikator	Farbe des TiO_2 /Indikator vor der Titration	Farbe nach Säure- zugabe
a	orange	rosa
b - e	gelb	keine Farb- änderung
f	farblos	

Tabelle 9

CLD391

Indikator	Farbe des TiO_2 /Indikator vor der Titration	Farbe nach Säure- zugabe
a	orange	violett
b - e	gelb	keine Farb- änderung
f	farblos	

Weiterhin wurde durch Austausch der Protonen gegen Natriumionen versucht, den Einfluß der sauren OH-Gruppen auf die Bestimmung der basischen Stellen an der TiO_2 -Oberfläche zu beseitigen. Dazu wurde Anatas P25 alt mit $240 \mu\text{Val Na}^+/\text{g TiO}_2$ belegt.

1) Bromthymolblau (pks = 7,2)

Bei steigender Zugabe von 0,01n Benzoesäure konnte kein Farb-

wechsel des Indikators festgestellt werden. Das TiO_2 blieb grün gefärbt.

2) 2.4.6.-Trinitroanilin (pks = 12,2)

Das TiO_2 war orange gefärbt, und bei Zugabe von Benzoesäure war keine Änderung der Indikatorfarbe zu bemerken.

3) 2.4.-Dinitroanilin (pks = 15,0)

Der Indikator zog gelb auf das TiO_2 . Bei Zugabe von Benzoesäure trat keine Farbänderung auf.

Bei all diesen Versuchen konnte zum Großteil keine Farbänderung festgestellt werden. Trat eine Änderung der Indikatorfarbe auf, so geschah dies ohne einen klar erkennbaren Umschlagspunkt.

Es war daher keine quantitative Bestimmung der basischen Stellen auf der TiO_2 -Oberfläche möglich. Die einzige Aussage, die mit ziemlicher Sicherheit aus diesen Versuchen gemacht werden kann, ist: Der pks der basischen Gruppen auf der TiO_2 -Oberfläche liegt bei P25 alt zwischen den Werten 7,2 und 12,2.

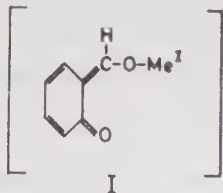
1.3. Adsorption von organischen Säuren und Phenolen an TiO_2

Das Ti^{4+} -Ion reagiert mit Polyphenolen, Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyaldehyden sowie Endiolen unter Bildung farbiger Komplexverbindungen (43 - 45). Diese Komplexbildung erfolgt nach Sommer (46) durch Abgabe der Protonen der Diolfunktion. Der dadurch entstandene Komplexligand besetzt daraufhin ein

bzw. zwei Koordinationsstellen am Titan.

Am Beispiel des o-Hydroxybenzaldehyds (Salicylaldehyd) wurde die Bildung farbiger Salze mit Metallionen, z.B. tiefgelbes Natriumsalz (47), näher untersucht.

Die von Hantzsch (48) und Jenne-Baumann (10) angenommene o-chinoide Struktur I



Me^I = einwertiges
Metall

wurde durch Pauly (50) widerlegt. Nach seinen Untersuchungen, die von Sidgwick (51) bestätigt wurden, ist die Farbe vielmehr durch Nebenvalenzbindungen zwischen Carbonylsauerstoff und Metallatom zu erklären (II).

1.3.1 Versuchsdurchführung

Folgende Umsetzungen mit Salicylsäure, Salicylaldehyd, p-Hydroxybenzoesäuremethylester (= PHB-ester), Phenol, p-Nitrophenol und Benzoesäure sollten nun zeigen, ob die oberflächenständigen OH-Gruppen des TiO_2 mit den genannten organischen Substanzen unter Bildung farbiger Systeme reagieren können.

Zum Vergleich wurden auch andere Metalloxide wie ZnO und Al_2O_3 eingesetzt.

Versuchsanordnung:

In 80ml getrocknetem Äther wurden 0,5g der organischen

Substanzen gelöst. Dazu wurden 0,5g TiO_2 -P25 alt gegeben, das sich sofort beim Eintauchen gelb färbte (Ausnahme Benzoesäure). Die Suspension wurde nun drei Tage in einer Soxhletapparatur unter Rückfluß erhitzt. In einer Extraktionshülse in der Apparatur befand sich Molekularsieb (Linde 4A, getrocknet bei 350° und 10^{-4} Torr), um das bei der Reaktion entstehende Wasser abzufangen. Nach drei Tagen wurde das TiO_2 abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei 100°C im Hochvakuum ($\sim 10^{-5}$ Torr) getrocknet. Dabei zeigte sich besonders bei den Phenolen, daß durch das Waschen mit ungetrocknetem Äther die sehr kräftige Gelbfärbung in eine blaßgelbe Farbe übergang.

Nach dem Trocknen wurde die Menge der adsorbierten organischen Stoffe mit Hilfe der coulometrischen Kohlenstoffanalyse bestimmt.

1.3.2 Ergebnisse

a) Adsorption unter Verwendung von Molekularsieb

Tabelle 10 TiO_2 -Salicylaldehyd (ockerfarben)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	1,96	2,04	2,03	1,88	1,98
Mol/g TiO_2	240	250	248	230	242

Tabelle 11 TiO_2 -Salicylsäure (gelb)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	3,16	3,14	3,20	3,36	3,22
$\mu\text{Mol/g TiO}_2$	397	394	402	424	404

Tabelle 12 TiO_2 -p-Hydroxybenzoesäuremethylester (ockergelb)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	1,84	2,02	2,30	2,19	2,09
$\mu\text{Mol/g TiO}_2$	198	217	249	236	225

Tabelle 13 TiO_2 -Phenol (hellgelb)

% C	1	2	3	4	Mittelwert
% C	0,89	0,74	0,95	0,83	0,85
$\mu\text{Mol/g TiO}_2$	125	104	134	117	120

Tabelle 14TiO₂-p-Nitrophenol (hellgelb)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	0,76	0,78	0,82	0,77	0,78
μMol/g TiO ₂	107	110	116	109	111

Tabelle 15TiO₂-Benzoessäure (weiß)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	1,76	1,72	1,83	1,87	1,80
μMol/g TiO ₂	215	210	224	230	220

- b) Vergleichsadsorption ohne Verwendung des Molekularsiebs

Tabelle 16TiO₂-Salicylaldehyd (hell ockergelb)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	0,97	1,08	1,07	1,17	1,07
μMol/g TiO ₂	117	131	129	142	130

Tabelle 17 TiO_2 -Salicylsäure (hellgelb)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	1,05	1,12	0,96	1,25	1,10
$\mu\text{Mol/g TiO}_2$	130	136	116	152	134

Tabelle 18 TiO_2 -p-Hydroxybenzoesäuremethylester (gelb)

	1	2	3	4	Mittelwert
% C	1,03	1,06	1,04	(0,83)	1,04 ⁺
$\mu\text{Mol/g TiO}_2$	109	112	110	(88)	110 ⁺

⁺ Mittelwert aus Messung 1 bis 3

Mit Salicylaldehyd reagierten alle basischen Hydroxylgruppen auf der TiO_2 -Oberfläche unter gleichzeitiger Ausbildung von Nebenvalenzbindungen, die die ockergelbe Färbung des TiO_2 hervorriefen. Voraussetzung dafür war, daß das bei der Reaktion auftretende Wasser mit Hilfe eines geeigneten Molekularsiebes aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Die bei diesem Versuch erzielten Ergebnisse stimmten gut mit denen von Jenne-Baumann (10) überein.

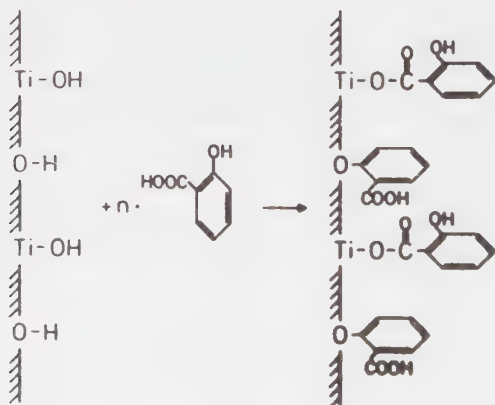
Wurde jedoch kein Molekularsieb verwendet, d.h. das entstehende Wasser wurde nicht entfernt, so reagierte nur noch die Hälfte der basischen Hydroxylgruppen mit Salicylaldehyd, was

sich auch in der schwächeren Färbung des TiO_2 zeigte. Das Reaktionswasser hatte also die Reaktion der Hälfte der basischen OH-Gruppen mit Salicylaldehyd verhindert oder bereits veresterte Gruppen wieder hydrolysiert.

Es scheinen also zwei Arten basischer OH-Gruppen auf der Oberfläche vorhanden zu sein, deren eine stärkere Bindungen mit Salicylaldehyd eingeht als die andere OH-Gruppenart. Die Erklärung hierfür mag in den pks-Werten der beiden OH-Gruppenarten sowie des Salicylaldehyds ($\text{pks} = 8,8$) zu suchen sein.

Bei Salicylsäure ($\text{pks}_1 = 2,97$, $\text{pks}_2 = 13,40$) trat nun ein gänzlich unerwartetes Ergebnis auf. Mit dieser Säure reagierten alle, also auch die sauren Oberflächen-OH-Gruppen. Dazu mußten ebenfalls Nebervalenzbindungen geschlossen worden sein, was sich durch die intensiv gelbe Färbung des Festkörpers zeigte. In der Literatur sind bereits seit langem gelbe Titan IV-Salicylsäure-Komplexe bekannt (44).

Für eine äquimolare Reaktion mit den oberflächenständigen OH-Gruppen könnte sich folgendes Reaktionsmodell anbieten:



Wurde das Wasser nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so reagierte wiederum nur ein Viertel der gesamten OH-Gruppen.

Bei der Umsetzung mit PHB-methylester reagierten ähnlich dem Salicylaldehyd wieder alle basischen Hydroxylgruppen, wenn das entstehende Wasser durch Molekularsieb absorbiert wurde. War Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden, reagierte auch hier nur die Hälfte der basischen OH-Gruppen.

Das TiO_2 wird durch PHB-methylester ockergelb gefärbt. Diese Färbung des TiO_2 tritt also auch mit Verbindungen auf, bei denen der Zweitsubstituent in para-Stellung zur OH-Funktion steht. Nebenvalenzbindungen können bei dieser Verbindung nicht mehr die Ursache für die Gelbfärbung des TiO_2 sein.



Für die Ausbildung dieser Nebenvalenzbindungen liegt das Metallkation zu weit vom Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs entfernt. Die Theorie von Pauly (49) und Sidgwick (50) kann aus räumlichen Gründen auf dieses Beispiel nicht angewendet werden. Noch deutlicher wird die Unzulänglichkeit dieser Theorie am Beispiel des phenol- bzw. p-Nitrophenol-belegten TiO_2 demonstriert, da hier keine zweite funktionelle Gruppe zur Ausbildung von Nebenvalenzbindungen vorhanden ist. Beide Präparate sind aber gelb gefärbt. Das Natriumsalz des Phenols ist dagegen farblos. Die Färbung kann also auch nicht durch die Färbung der Salze erklärt werden. Es hatte aber trotz Vorhandenseins eines Molekularsiefs nur die Hälfte der basischen Gruppen mit den Phenolen reagiert. Bei der Reaktion von TiO_2 mit p-Nitrophenol erhielt ich ein TiO_2 -Präparat, dessen Färbung nach dem Waschen mit etwas Benzol viel intensiver gelb war als die anderen Präparate, die sich beim Waschen mit nichtgetrocknetem Äther aufhellten. Die

Analyse dieses Präparats ergab 1,50% entsprechend $214 \mu\text{Mol}$ p-Nitrophenol/g TiO_2 . Durch Waschen der phenolbelegten TiO_2 -Präparate mit ungetrocknetem Äther war offenbar die Hälfte der Phenolbindungen wieder gelöst worden, was sich auch in der Aufhellung der Gelbfärbung zeigte.

Reagiert TiO_2 mit Benzoesäure, so bleibt der Festkörper weiß. Es reagierten alle basischen Hydroxylgruppen des Titandioxids.

Eine andere Erklärung für die Gelbfärbung der TiO_2 -Präparate beim Belegen mit organischen als auch mit anorganischen Reagenzien wäre die Ausbildung von sog. "charge transfer"-Komplexen (52 - 55).

CT-Komplexe

Diese werden durch eine schwache Wechselwirkung von Elektronendonatoren mit Acceptoren gebildet. Daher bleiben auch die charakteristischen Absorptionsbanden der Einzelkomponenten im Spektrum der Komplexe erhalten, wenn auch in ihrer Lage und Intensität etwas verändert.

Aus quantenmechanischen Berechnungen ergibt sich, daß für diese Komplexe noch ein weiterer Anregungszustand vorhanden sein muß, der sich von den angeregten Zuständen der Einzelkomponenten grundsätzlich unterscheidet. Für diesen angeregten Zustand gilt die Kombinationsgleichung

$$\psi_E = a^* \cdot \psi_{I(A,D)} + b^* \psi_{II(\bar{A}-D^+)}$$

$$\text{wobei } b^* \gg a^*$$

ψ_E ist die Wellenfunktion des CT-Komplexes, a^* = Anteil an ψ_I ,
 b^* = Anteil an ψ_{II}

Im Gegensatz zum Grundzustand ($a \gg b$) herrscht in diesem Anregungszustand die semipolare Struktur ($\bar{A} - D^+$) vor, so

daß die Anregung annähernd dem Elektronenübergang vom Donor auf den Akzeptor entspricht. Diese "charge transfer"-Absorptionen besitzen auf Grund ihrer unterschiedlichen Ladungsverteilung im Grund- und Anregungszustand immer ein sehr großes Übergangsmoment, so daß für sie eine besonders große Absorptionsintensität erwartet werden kann.

In Spektren von fast allen Donor-Akzeptor-Komplexen findet sich fast immer eine neue längerwellige Bande, welche umso mehr nach der langwelligen Seite rückt, je kleiner die Ionisierungsenergie des Donors oder je größer die Elektronenaffinität des Akzeptors ist; für die Frequenz ν_{CT} des CT-Übergangs gilt näherungsweise:

$$h \cdot \nu_{CT} \approx I_D - E_A - E_C + R_E$$

I_D = Ionisierungsenergie des Donors

E_A = Elektronenaffinität des Akzeptors

E_C = Coulombsche Energie (wird frei bei der Annäherung von A^- und D^+)

R_E = Resonanzenergie (Mitbeteiligung nicht-ionogener Zustände im angeregten Zustand)

Am Beispiel dieser gefärbten TiO_2 -Präparate würde dies folgendes bedeuten: Ti^{4+} würde nach Absättigung seiner sechsten Koordinationsstelle durch diese organischen Verbindungen im Sinne der CT-Theorie als Elektronenakzeptor gelten, der organ. Ligand als Elektronendonator. Durch partielle Abgabe eines Elektrons des organischen Liganden an die leeren d-Orbitale des TiO_2 wird das elektromagnetische Feld um das Ti^{4+} beeinflusst. Diese Überführung eines Elektrons vom Donor zum Akzeptor geschieht durch Zufuhr der Elektronenüberführungs- oder "CT-Energie" $h\nu_{CT}$ /Singulett-Übergang.

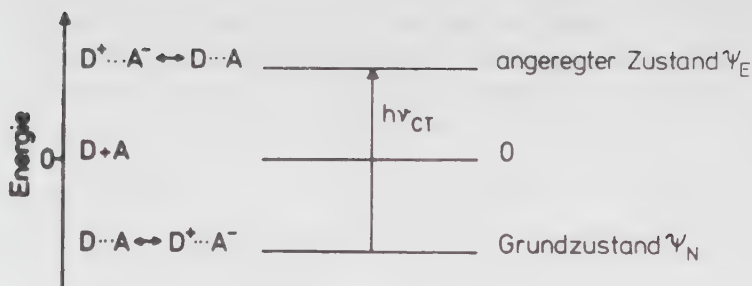
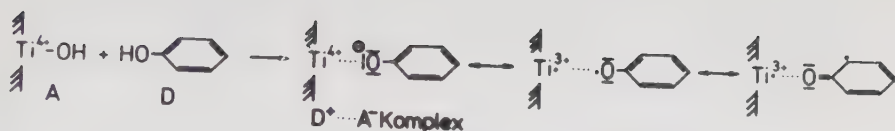


Abb. 8: Energieniveau-Schema eines CT-Komplexes

Dieser Energie $h\nu_{CT}$ entspricht eine charakteristische Absorptionsbande, die infolge eines "red shifts" gegenüber reinem TiO_2 in den sichtbaren Bereich verschoben wurde mit einer dem Maximum entsprechenden Wellenlänge λ_{max} . Die Lage des Maximums dieser Absorptionsbande befindet sich im blauen Teil des sichtbaren Spektrums, und daher erscheint die Verbindung in der Komplementärfarbe gelb.

Das Absorptionsmaximum für unbelegtes TiO_2 (P25 alt) liegt dagegen im nahen UV-Bereich (Reflexionsspektrum des TiO_2 -Salicylsäurepräparats im Teil IV dieser Arbeit).

Kern (111) hatte bereits in seiner Dissertation Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe organischer Elektronenacceptoren, wie z.B. Tetracyanoäthylen, 1.3.5. Trinitrobenzol, Chloranil und Hexafluorobenzol an Festkörperoberflächen untersucht. Er erhielt dabei gefärbte EDA-Komplexe mit verschiedenen Metalloxiden. Unter diesen Oxiden befanden sich auch die Halbleiter TiO_2 und ZnO . Die EDA-Komplexe bei TiO_2 waren alle gelb gefärbt.



1.3.3. Vergleichsreaktion mit anderen Metalloxiden

Anlehnend an die Arbeit von Kern (111), sollen nun weitere Metalloxide mit weiteren Phenol- und Säurederivaten auf eine Gelbfärbung hin untersucht werden.

- 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von Fa. Merck Art. Nr. 1095
- 2) ZnO(M) von Fa. Merck Art. Nr. 8849
- 3) ZnO(NJ) von der New Jersey Zinc Company Nr. CO-064-003
Oberfläche $47\text{m}^2/\text{g ZnO}$

Außerdem wurden weitere organische Verbindungen von ähnlichen Eigenschaften und den gleichen funktionellen Gruppen wie in vorigen Versuchen verwendet.

Tabelle 19

 Reaktion von Metalloxiden mit organischen
 Phenol- und Säurederivaten

Reaktionen mit Gelbfärbung des Festkörpers werden mit einem Pluszeichen gekennzeichnet; Weißfärbung mit einem Minuszeichen.

Org. Verbindung	pks	TiO ₂	γ-Al ₂ O ₃	ZnO(M)	ZnO(NJ)	Farbe des Na-Salzes der org. Verbind.
Benzoessäure	4,19	-	-	-	-	farblos
o-Hydroxybenzoessäure	1) 2,97 2) 13,40	+	-	-	+ ganz schwach	farblos
p-Hydroxybenzoessäure	1) 4,48 2) 9,32	+	-	-	-	farblos
p-Nitrobenzoessäure	3,41	+ ganz schwach	+ tiefgelb	-	-	farblos
o-Methoxybenzoessäure	4,1	-	-	-	-	farblos
m-Hydroxybenzoessäure	1) 4,06 2) 9,92	+ ganz schwach	-	-	-	farblos
p-Methoxybenzoessäure	4,47	-	-	-	-	farblos
o-Nitrobenzoessäure	2,16	-	+	-	-	starkgelb
Benzilsäure	3,04	-	-	-	-	
PHB-methylester		+	-	-	-	farblos
Salicylaldehyd	8,8	+	+	-	+	starkgelb

Tabelle 19
Fortsetzung

Reaktion von Metalloxiden mit organischen
Phenol- und Säurederivaten

Org.Verbindung	pks	TiO ₂	γ -Al ₂ O ₃	ZnO(M)	ZnO(NJ)	Farbe des Na-Salzes der org. Verbindung
Vanillin	7,4	+	-	-	-	gelb
Phenol	9,89	+	-	-	-	farblos
p-Nitrophenol	7,15	+	+ tiefgelb	-	+	stark gelb
2.4.Dichlorphenol	7,51	+	-	-	-	farblos
Hydrochinon	10,04	+ hellgelb	-	-	+ ganz schwach	gelborange (Lit. braunrot)
Resorcin	9,81	+ beige	-	-	+ grau	grün (Lit. braun)
Brenzkatechin	9,85	+ beige-braun	-	-	+ grau/gelb	graubraun
Pyrogallol		+ hellbraun	-	-	+ grau	braun (Lit. braun)

Mit TiO₂ reagieren unter Gelbfärbung o- und p-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäuremethylester, Salicylaldehyd, Vanillin, Phenol, p-Nitrophenol, 2.4.Dichlorphenol und unter schwacher Gelbfärbung mit m-Hydroxybenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure sowie Hydrochinon.

In der Reihe Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Pyrogallol läßt sich eine Farbvertiefung von hellgelb über beige nach hellbraun feststellen.

Keine Verfärbung zeigte sich bei der Reaktion von TiO_2 mit Benzoesäure, o- und p-Methoxybenzoesäure sowie p-Nitrobenzoesäure und Benzilsäure.

Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ trat eine Gelbfärbung mit o-Nitrobenzoesäure und Salicylsäure auf. Bemerkenswert ist die sehr intensive Gelbfärbung mit p-Nitrobenzoesäure und p-Nitrophenol. Mit ZnO von Merck trat bei allen org. Verbindungen keine Farbänderung auf; dagegen wurden Farbänderungen mit ZnO der New Jersey Zinc Company beobachtet. Die gelbe Farbe trat auf bei der Reaktion mit Salicylaldehyd, p-Nitrophenol sowie ganz schwach mit o-Hydroxybenzoesäure und Hydrochinon.

1.3.4. Infrarotuntersuchungen der gelben TiO_2 -Präparate

Ausführung:

Zwischen zwei NaCl-Platten wurde eine geringe Menge der belegten TiO_2 -Präparate gegeben, zusammengepreßt und in den Strahlengang des IR-Gerätes (Perkin-Elmer) gegeben. Die gleiche Menge des reinen TiO_2 wurde in der gleichen Weise behandelt und in den Vergleichsstrahlengang gegeben. Das resultierende IR-Spektrum zeigte dann nur die Banden der adsorbierten Spezies, da Banden von H_2O bzw. CO_2 , die auf TiO_2 adsorbiert sind, dann nicht auf dem Spektrum erscheinen können.

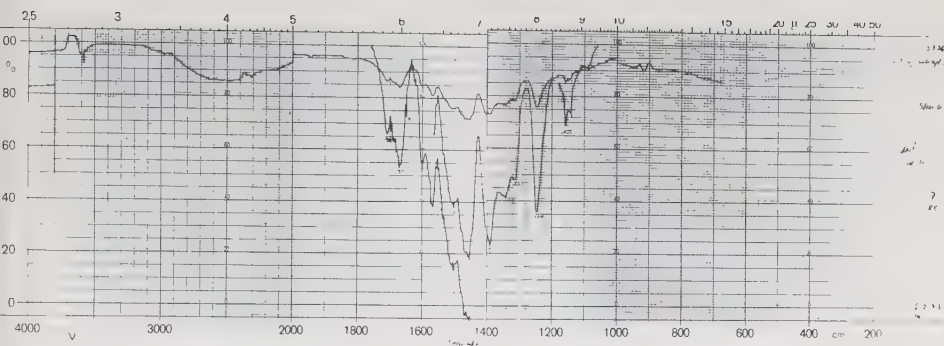


Abb. 9: IR-Aufnahme von salicylsäurebelegtem TiO_2

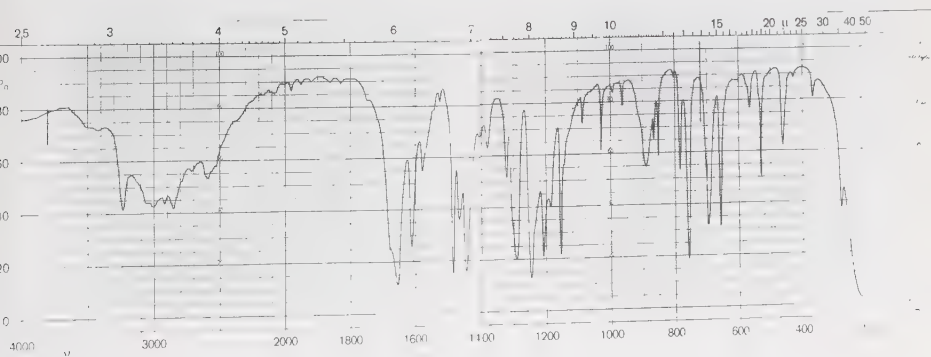


Abb. 10: IR-Aufnahme von Salicylsäure

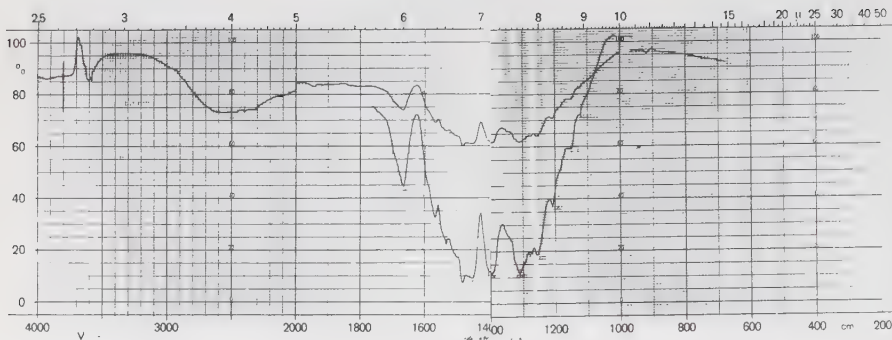


Abb. 11: IR-Aufnahme von salicylaldehydbelegtem TiO_2

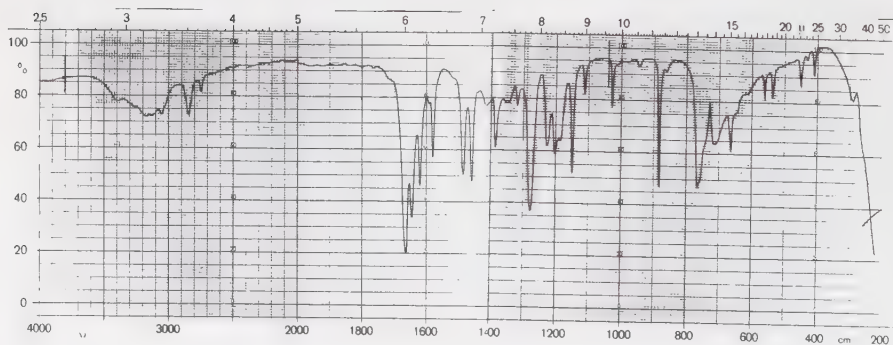


Abb. 12: IR-Aufnahme von Salicylaldehyd

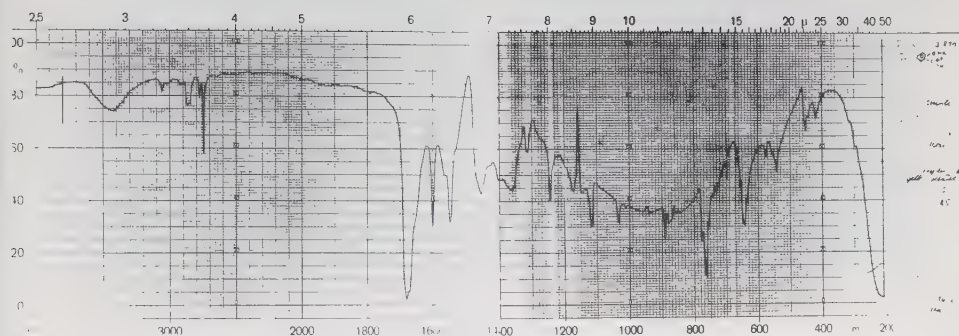


Abb. 13: IR-Aufnahme vom Na-Salz des Salicylaldehyds

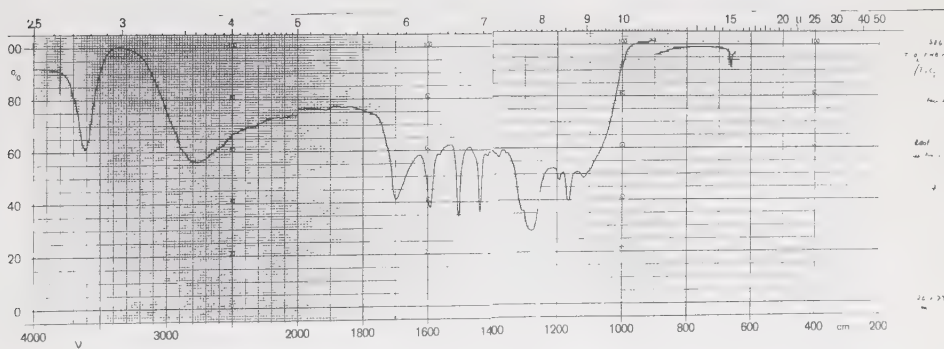


Abb. 14: IR-Aufnahme von PHB-esterbelegtem TiO_2

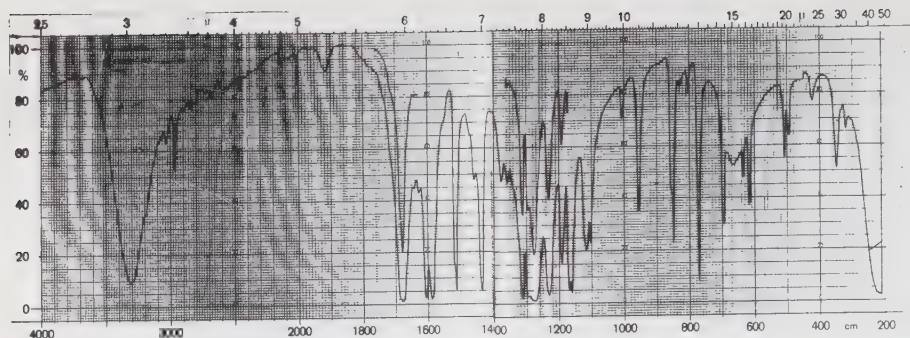


Abb. 15: IR-Aufnahme von PHB-ester

Ergebnis:

(1) TiO_2 -Salicylsäure

Die Banden bei 1450cm^{-1} und 1567cm^{-1} entsprechen den antisymmetrischen Valenzschwingungen des Carboxylations. Die Banden 1310 bis 1390cm^{-1} können von den symmetrischen Valanzschwingungen des -COO^- -Ions, aber auch von der C-O-Valenzschwingung der >C-OH -Gruppen stammen. Banden einer Phenolatgruppe können nicht entdeckt werden.

Eine Bande bei 1670cm^{-1} zeigt möglicherweise an, daß durch Koordinationsbindung der OH-Gruppe >C=O in der Nähe von 1700cm^{-1} (-COOH) fixiert wird.

Bei 1710cm^{-1} ist eine, wenn auch relativ schwache -COOH Bande vorhanden.

(2) TiO_2 -PHB-ester

Die Bande der C=O-Gruppe wurde hierbei gegenüber reinem

PHB-ester von 1680cm^{-1} auf 1700cm^{-1} verschoben. Die verhältnismäßig starke Bande von 1120cm^{-1} bei PHB-ester erscheint bei TiO_2 -PHB-ester wesentlich schwächer. Diese Bande konnte nicht exakt zugeordnet werden.

(3) TiO_2 -Salicylaldehyd

Es tritt eine neue, starke Bande bei 1530cm^{-1} auf, die im reinen Salicylaldehyd nicht vorhanden war, deren Zuordnung aber nicht möglich ist. Einige Banden sind gegenüber dem reinen Salicylaldehyd zu höheren Wellenzahlen verschoben.

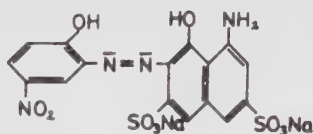
Der von Jenne-Baumann (10) postulierte o-chinoide Ring konnte IR-spektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Die Bande für die C=C-Doppelbindung in einem Chinon (1600cm^{-1}) fehlt hier bei TiO_2 -Salicylaldehyd ganz. Die Gelbfärbung ist also sicher nicht auf diese o-chinoide Struktur zurückzuführen.

1.4. Adsorption von o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen

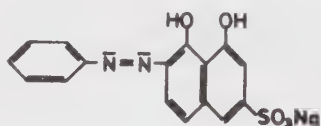
Untersuchungen von Brändli, Rys und Zollinger (58) über die Sensibilisierung von ZnO im sichtbaren Spektralbereich durch Adsorption geeigneter Farbstoffe waren der Anlaß, die gleichen Versuche auch an TiO_2 durchzuführen. TiO_2 ist ähnlich wie ZnO ein n-Typ-Photohalbleiter mit einer Eigenempfindlichkeit von $3,2\text{eV}$ (400nm). Durch Adsorption dieser Farbstoffe könnte TiO_2 ebenfalls sensibilisiert werden.

Für diese Versuche wurden mir Dihydroxyfarbstoffmuster von der Fa. AGFA-GEVAERT freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

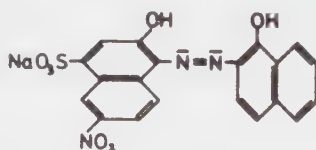
- 1) PS67.289/1 Vert Palatin au Chrome (I.G.)
C.I. Mordant Green 17 (CI.17.225)



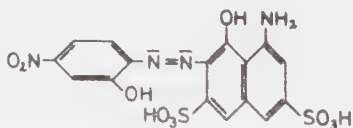
- 2) PS67.344/1 Violet Victoria 4BS (I.G.)
C.I. Acid Violet 3 (CI.16.580)



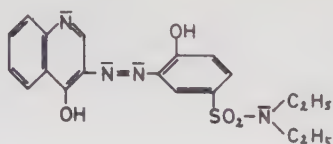
- 3) PS67.379/1 Chromogenschwarz ET00 Spec. DI (BAYER)
C.I. Mordant Black 11 (CI.14.645)



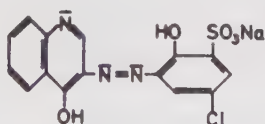
- 4) PS67.478/2 Vert Solide au Chrome G (I.G.)
C.I. Mordant Dye (CI.17.230)



- 5) PS67.526/1 Zaponechtscharlach B (BASF)
C.I. Solvent Red 99 (Suppl.)(C.I.12.783)



- 6) PS67639/1 Neolan Bordeaux R (CIBA)
C.I. Acid Red 179 (C.I.19.351)



1.4.1 Versuchsdurchführung

Die Farbstoffe wurden in geringer Menge in 5ml H₂O gelöst, dazu wurden 50mg TiO₂-P25 alt (56m²/g) gegeben, das sich sofort verfärbte. Bei Farbstoff PS67379 und PS67430 wurde die Lösung mehrmals entfärbt und durch eine neue ersetzt. Der Festkörper wurde abfiltriert, gewaschen und an Luft getrocknet.

Dann wurde der C-Gehalt bestimmt, um daraus die Menge des adsorbierten Farbstoffs zu errechnen. Der Flächenbedarf einer Farbstoffmolekel für "senkrechte" (längste Seitenkette) und "flache" Adsorption wurde mit Hilfe des Stuart-Kalottenmodells berechnet.

Tabelle 20 Fläche Adsorption

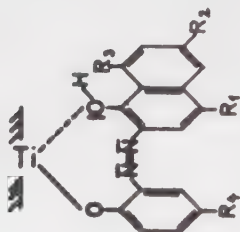
Farbstoff	Farbe des TiO ₂	%C	adsorb. Menge Farbstoff $\mu\text{Mol/g TiO}_2$	Platzbedarf pro Molekül $[R]^2$	Flächenbedarf pro Mol $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{Mol}}\right] \cdot 10^5$	belegte Fläche $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{g TiO}_2}\right]$	Bedeckungs- grad in %
PS67379/1	grauviolett	2,15	94	220	13,4	124,2	222
PS67639/1	rotviolett	0,86	50	194	11,7	58	104
PS67289/1	violett	0,77	40	184	11,1	44,2	79
PS67526/1	hellrosa	0,58	29	196	11,9	34,4	62
PS67344/1	hellviolett	0,43	23	199	12,0	27,6	49
PS67478/2	dunkelviolett	0,36	19	214	12,9	24,5	44

Tabelle 21 Senkrechte Adsorption

Farbstoff	adsorb. Menge Farbstoff $\mu\text{Mol/g TiO}_2$	Platzbedarf pro Molekül $[R]^2$	Flächenbedarf pro Mol $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{Mol}}\right] \cdot 10^5$	belegte Fläche $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{g TiO}_2}\right]$	Bedeckungs- grad in %
PS67379/1	94	95	5,7	53,5	96
PS67526/1	29	175	10,6	30,7	55
PS67639/1	50	100	6	29,7	53
PS67289/1	40	97	5,9	23,4	42
PS67344/1	23	100	6	15,6	28
PS67478/2	19	106	6,4	12,2	22

Mit Farbstoffen, bei denen sich zwei OH-Gruppen in ortho-Stellung zur Azogruppierung befinden, reagierte das TiO_2 wesentlich besser als mit solchen, die nur eine OH-Gruppe in ortho-Stellung besitzen. Dabei wurde mit o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen zumindest die Hälfte der TiO_2 -Oberfläche (bei senkrechter Adsorption) belegt, von einem dieser Farbstoffe sogar die gesamte Oberfläche. Farbstoffe mit einer ortho-ständigen Hydroxylgruppe belegten die Oberfläche nur zu einem Viertel.

Die Adsorption des o,o'-Dihydroxyazofarbstoffes und die Ausbildung des Titan-Farbstoff-Komplexes könnte folgendermaßen beschrieben werden:



1.5. Adsorption von Silberionen an TiO_2

Bei früheren Versuchen (13) reagierten Ag^+ -Ionen mit den sauren OH-Gruppen auf der Oberfläche des reduzierten "blauen" TiO_2 . Hier sollte nun festgestellt werden, ob Ag^+ -Ionen auch mit unbestrahltem TiO_2 Austauschreaktionen eingehen und ob gegebenenfalls die Anionen der Silberverbindungen einen Einfluß auf die Adsorption haben.

Versuchsdurchführung

100mg TiO_2 -P25 alt wurden in 30ml Methanol suspendiert, dazu

gab man 5ml einer 0,1n AgNO_3 -, oder AgClO_4 - oder AgF -Lösung. Bei der Zugabe der AgF -Lösung flockte die kolloidale Suspension sehr rasch aus (ähnlich wie TiO_2 in NaF -Lösung). Das TiO_2 wurde abfiltriert und auf dem Faltenfilter gründlich mit destill. Wasser gewaschen. Die überschüssigen Ag^+ -Ionen im Filtrat wurden nach der Methode von Volhard (59) bestimmt.

Weißes TiO_2 blieb gegenüber dem "blauen" TiO_2 (wurde braun) weiß gefärbt. Nach längerem Stehen färbte es sich grau (bei AgNO_3 und AgClO_4). Diese Graufärbung trat bei AgF -Zugabe wesentlich stärker auf.

Tabelle 22 Adsorption von Ag^+ -Ionen an der TiO_2 -Oberfläche

Die erste Zahlenspalte gibt die Titrationswerte in ml 0,1n NH_4SCN wieder. Die zweite zeigt die Differenz auf 5ml 0,1n AgNO_3 . Aus diesem Wert kann die adsorbierte Menge Silberionen errechnet werden (Spalte drei).

	AgNO_3	AgClO_4	AgF
Titrationsverbrauch in ml	4,783	4,790	4,738
	4,760	4,796	4,763
Differenz auf 5ml	0,217	0,210	0,262
	0,240	0,204	0,237
adsorbierte Menge an an Ag^+ -Ionen in $\mu\text{Val Ag}^+/\text{g TiO}_2$	217	210	262
	240	204	237

Reversibilität der Verfärbung des auf TiO_2 sorbierten Silbers

An weißes P25 alt wurden aus AgF -, AgNO_3 - oder AgClO_4 -Lösungen im Mittel $228 \mu\text{Val Ag}^+/\text{g TiO}_2$ sorbiert, was auch der Anzahl an sauren OH-Gruppen entspricht.

Die gewaschenen Festkörper zeigten am Licht bei den Versuchen mit AgNO_3 bzw. AgClO_4 eine langsame, bei AgF eine schnellere und intensivere Dunkelfärbung.

Beim Aufbewahren der getrockneten Festkörper im Dunkeln wurden sie wieder weiß, wobei das mit AgF behandelte TiO_2 langsamer reagierte.

Nach 15minütiger UV-Bestrahlung dieser weißen Festkörper färbten sie sich ockerbraun. Auch diese Farbänderung ist im Dunkeln reversibel.

Vorschläge für den Adsorptions- und Reduktionsvorgang siehe Abschnitt 2.3.

1.6. Reaktion von TiO_2 mit Sn(II) -Salzlösungen

Bei photochemischen Reduktionsversuchen von TiO_2 mit Zinnchloridlösung (siehe Kapitel 2.11.) stellte ich unerwarteterweise fest, daß sich das TiO_2 gelb färbte.

Eine Gelbfärbung von TiO_2 bei Reaktionen mit anorganischen Reagenzien wurde bisher nur von Knoll (60) und Pimenov (61) durch H_2O_2 sowie von Kaluza (11) durch Hg beschrieben. Dagegen sind gelbe TiO_2 -Präparate durch Reaktionen mit organischen Reagenzien weit häufiger erhalten worden (siehe Kapitel 1.3.).

1.6.1. Qualitative Vorversuche

- 1) TiO_2 -P25 alt färbte sich beim Eintauchen in eine salzsaure SnCl_2 -Lösung gelb.
- 2) Dieses gelbe, getrocknete TiO_2 verfärbte sich nach längerem Stehen an Luft blaugrau, und zwar immer nur an der dem Licht zugewandten Außenseite.
- 3) Bei längerem Stehen von TiO_2 in einer SnCl_2 -Lösung verfärbte sich ein Teil des TiO_2 leicht blaugrau. Es entstand ein Mischton zwischen gelb und blaugrau.
- 4) "P25 alt" reagierte bereits mit festem SnCl_2 beim Verreiben der Substanzen in einer Achatschale. Dabei färbte sich das Gemisch hellgelb.
- 5) Wurde in Methanol reduziertes "blaues" TiO_2 in eine SnCl_2 -Lösung gegeben, so färbte sich die Suspension graugelb.
- 6) Phosphatbelegtes TiO_2 färbte sich beim Zugabe einer SnCl_2 -Lösung graugelb, die gleiche Mischfarbe, wie sie auch bei reduziertem "blauen" TiO_2 in SnCl_2 -Lösung auftrat.
- 7) Versuche mit anderen TiO_2 -Präparaten
Rutil Ru 6: gelb, dunklere Färbung als bei P25 alt",
Ru 6 (Phosphatbelegt = P) gelb, noch dunklere Färbung
Ru 6 (Arsenatbelegt = As)
CLD391 (As): heller gelb
PON 144 (As): intensivste Gelbfärbung von allen Präparaten
Anatas TiO_2 -Sol: Gelbfärbung wie bei PON 144 (As)
- 8) Wurde SnCl_2 statt in H_2O in Äthanol und in Äther gelöst, so färbte sich TiO_2 ebenfalls gelb.

in C_2H_5OH : hellgelbes TiO_2 (P25 alt)
in Äther: dunkler gelb als in H_2O

9) Mit Zinn(II)-sulfat traten die gleichen Ergebnisse wie mit $SnCl_2$ auf.

10) Das gelbe, mit $SnCl_2$ belegte TiO_2 wurde bei Zugabe von $NaOH$ nach einiger Zeit wieder weiß.

11) Wurde die TiO_2 - $SnCl_2$ -Suspension mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, war das TiO_2 heller gelb gefärbt als bei Versuch 1. Nach Zugabe von steigenden Mengen (10, 20 und 50ml) 0,1n $NaOH$ wurde der Festkörper zusehends dunkler gelb.

12) Versuche mit Verbindungen anderer Metallionen:
Bei Zugabe von $CuSO_4$, $CuCl_2$, $PbSO_4$ (in H_2SO_4), $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CdSO_4$, $HgSO_4$ (in H_2SO_4) und $Hg_2(NO_3)_2$ trat am TiO_2 keine Gelbfärbung auf. Der pH-Wert der wäßrigen Lösungen lag zwischen 4,5 und 5,5. Wurde eine $FeCl_2$ -Lösung zu TiO_2 zugegeben, trat zwar sofort keine Farbänderung auf, nach zwei Tagen jedoch war das TiO_2 gelb gefärbt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen des Festkörpers blieb dessen gelbe Farbe bestehen (Oxidation zu Fe^{3+}).

Beim Verreiben von $FeCl_2$ -Pulver mit TiO_2 trat momentan keine sichtbare Reaktion auf, da $FeCl_2$ ebenfalls leicht gelblich gefärbt war. Das überschüssige $FeCl_2$ wurde mit H_2O aus dem Gemisch herausgespült. Daraufhin blieb das TiO_2 gelb gefärbt.

13) Zu reduziertem "blauem" TiO_2 wurde eine $FeCl_2$ -Lösung gegeben. Das TiO_2 färbte sich sofort schwach gelblich. Der Fe^{3+} -Nachweis wurde mit Rhodanit und $K_3[Fe(CN)_6]$ durchgeführt.

a) Rhodanid: keine Rotfärbung Fe^{3+} negativ

b) $K_4[Fe(CN)_6]$: schwach positive Reaktion

Fe^{3+} , das durch Stehen von $FeCl_2$ an Luft gebildet worden war (leichte Gelbfärbung von $FeCl_2$), wurde durch "reduziertes TiO_2 " wieder zu Fe^{2+} reduziert.

14) Reaktion von $FeCl_3$ mit "blauem" TiO_2

Bei Zugabe einer verdünnten $FeCl_3$ -Lösung zu "blauem" TiO_2 verschwand sofort die Blaufärbung und der Festkörper wurde weiß.

15) In Methanol reduziertes "blaues" TiO_2 wurde bei Zugabe von $HgSO_4$ (gelöst in verdünnter H_2SO_4) sofort graugelb, später dann trat eine tiefgelbe Färbung auf. Wurde statt $HgSO_4$ Kupfersulfat zugegeben, trat sofortige Weißfärbung des TiO_2 ein.

1.6.3. pH-Abhängigkeit der Gelbfärbung des TiO_2

Aus den vorigen Versuchen konnte eine gewisse pH-Abhängigkeit dieser Gelbfärbung geschlossen werden, die im folgenden näher untersucht werden soll.

Festes Zinnchlorid wurde in 2n NaOH gelöst. Zuerst färbte sich das noch feste $SnCl_2$ gelb. Die entstandene Verbindung ist $Sn_3(OH)_4Cl_2$ (112). Bei weiterer Zugabe von NaOH wurde dieser gelbe Bodenkörper aufgelöst.

In diese Lösung wurde nun TiO_2 gegeben, das beim Eintauchen weiß blieb. Daraufhin wurde in kleinen Mengen 2n HCl zugeetzt. Bei $pH \sim 9$ begann sich das TiO_2 langsam gelb zu färben und auszuflocken. Bei langsamer, weiterer HCl-Zugabe wurde die Gelbfärbung immer intensiver. Bei $pH \sim 2$ war das TiO_2 kanariengelb gefärbt. Bei $pH \sim 0,5$ wurde es wieder weiß.

Erneute Zugabe von NaOH ließ die Gelbfärbung nicht wieder in Erscheinung treten. Wurde nun weitere HCl zugefügt, so konnte diese gelbe Farbe des TiO_2 nicht mehr erzeugt werden. Wahrscheinlich erfolgte die Zugabe von Säure und Lauge zu rasch.

In einem zweiten Versuch konnte das wiederholte Auftreten der Gelbfärbung beobachtet werden, da wesentlich kleinere Portionen an verdünnter Säure bzw. Lauge als zuvor zugefügt wurden. Die maximale Gelbfärbung trat immer wieder bei einem pH von 1,5 bis 2,5 auf. Für SnSO_4 anstelle von SnCl_2 wurde das gleiche Ergebnis erzielt.

1.6.3. Quantitative Untersuchungen der Adsorption von Sn^{2+} -Ionen an der TiO_2 -Oberfläche

Versuchsbeschreibung:

500mg TiO_2 -P25 alt wurden in 25ml 0,1n salzsaurer Zinnchloridlösung (pH = 1,5 - 2,5) suspendiert und über Nacht im Dunkeln stehengelassen. Das gelbe TiO_2 wurde dann abzentrifugiert, aus der überstehenden Lösung 20ml entnommen und auf etwa das Doppelte verdünnt. In die Lösung wurde ein Stück Marmor und etwas konz. HCl gegeben. Nach einigen Minuten CO_2 -Entwicklung wurden 20ml 0,1n Jodlösung hinzupipettiert und das überschüssige Jod mit 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegen Stärke titriert.

Bei einem Teil der Versuche wurde die abzentrifugierte Zinnchloridlösung mit Zinkpulver und HCl reduziert, um auch den Anteil des eventuell aufoxydierten Zinns bei der Titration zu erfassen.

Das gelbe TiO_2 wurde gut mit H_2O gewaschen und mit wenig

konz. HCl behandelt, wobei die Gelbfärbung verschwand. Der Festkörper wurde nun abzentrifugiert und die Lösung quantitativ in einen Erlenmeyerkolben gespült. Nach Zugabe von Marmor und Säure wurden 5ml 0,1n Jodlösung zupipettiert und das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert.

Tabelle 23 Bestimmung des Zinndefizits in der Lösung
(ohne Zn/HCl-Reduktion)

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	$\mu\text{Val Sn}^{2+}/\text{g TiO}_2$	Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	$\mu\text{Val Sn}^{2+}/\text{g TiO}_2$
3,096	719	3,004	518
3,044	706	2,972	510
2,986	691	2,940	503
3,002	695	2,910	495

1. Versuchsreihe: pH der SnCl_2 -Lsg. = 3,0
Faktor f der SnCl_2 -Lsg. = 0,989

2. Versuchsreihe: pH der SnCl_2 -Lsg. = 3,0
Faktor f der SnCl_2 -Lsg. = 0,954

Tabelle 24

Bestimmung des Sn^{2+} -Defizits in der Lösung
(mit Reduktion)

1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	$\mu\text{Val Sn}^{2+}/$ g TiO_2	Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	$\mu\text{Val Sn}^{2+}/$ g TiO_2
3,380	796	2,842	670
3,290	773	2,831	668
3,424	806	2,895	684
3,534	834	2,800	660

1. Versuchsreihe: pH der SnCl_2 -Lsg. = 1,95 $f = 0,990$

2. Versuchsreihe: pH der SnCl_2 -Lsg. = 1,7 $f = 0,992$

Tabelle 25

Bestimmung des auf TiO_2 adsorbierten Sn^{2+}
(ohne Reduktion)

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		
Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	$\mu\text{Val Sn}^{2+}/$ g TiO_2	$\mu\text{Mol Sn}^{2+}/$ g TiO_2	Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	$\mu\text{Val Sn}^{2+}/$ g TiO_2	$\mu\text{Mol Sn}^{2+}/$ g TiO_2
2,944	411	206	2,970	406	203
2,892	422	211	2,968	406	203
2,836	433	217	2,966	407	204
3,044	391	196	2,960	408	204

1. Versuchsreihe: pH = 3,0 $f = 0,989$

2. Versuchsreihe: pH = 3,0 $f = 0,954$

Der Mittelwert aus acht Bestimmungen beträgt $206 \mu\text{Mol Sn}^{2+}/\text{gTiO}_2$.

Tabelle 26

Bestimmung des auf TiO_2 adsorbierten Sn^{2+}
(mit Reduktion)

1. Versuchsreihe			2. Versuchsreihe		
Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	μVal $\text{Sn}^{2+}/$ g TiO_2	μMol $\text{Sn}^{2+}/$ g TiO_2	Verbrauch an 0,1n Thiosulfatlsg.	μVal $\text{Sn}^{2+}/$ g TiO_2	μMol $\text{Sn}^{2+}/$ g TiO_2
2,900	420	210	2,825	434	217
2,952	410	205	2,944	411	206
2,975	406	203	3,053	390	195
3,060	388	194	2,838	432	216

1. Versuchsreihe: pH = 1,95 f = 0,990

2. Versuchsreihe: pH = 1,7 f = 0,992

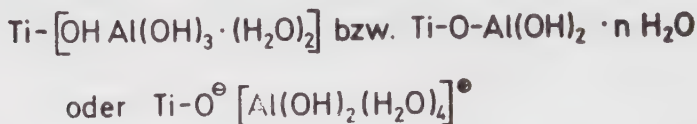
Der Mittelwert aus diesen acht Bestimmungen beträgt $203 \mu\text{Mol}$
 $\text{Sn}^{2+}/\text{g TiO}_2$.

Der Hydrolysebeginn von SnCl_2 liegt bei einem pH von 2,1.
Das Sn(II) -Oxydhydrat (112) liegt dann in der Form $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
vor, das eine gelbe Farbe besitzen kann.

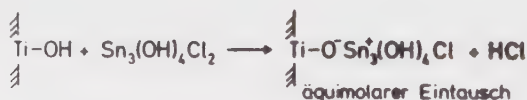
Bei den vorausgehenden Versuchen waren die Wasserstoffionen-
konzentrationen $1,7 < \text{pH} < 3,0$ - also im Bereich der Hydrolyse
von SnCl_2 . Es reagierte daher nicht reines SnCl_2 mit den
oberflächenständigen OH-Gruppen, sondern es fand eine hydro-
lytische Adsorption von $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$ am TiO_2 statt. Gleiche
Reaktionstypen beschreiben Hermann (9) bei der Adsorption
von Al(OH)Cl_2 und $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$, die meist im Mittel als acht-
kernige Aluminiumhydroxychlorid-Komplexe vorhanden sind am

TiO₂, sowie Boehm und Schneider bei der Adsorption von Aluminium-Ionen an "Aerosil", einem feinteiligen amorphen Siliciumdioxid.

Für die entstehenden Oberflächenverbindungen wären im ersten Falle dann folgende Formulierungen denkbar:



Analog ließe sich der Reaktionsmechanismus folgendermaßen beschreiben:



Aus der sorbierten Menge an Zinnionen von 203 $\mu\text{Mol Sn}^{2+}/\text{g TiO}_2$ muß hier ein äquimolarer Eintausch angenommen werden. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen der Adsorption anderer zweiwertiger Ionen an der TiO₂-Oberfläche überein.

Bei längerem Stehen an Licht wandelt sich die gelbe Farbe in grau um. Elektronen sind von Zinn auf das TiO₂ (leere d-Orbitale) übergegangen und haben es teilweise zu Ti³⁺ reduziert.

Außerdem war diese Gelbfärbung pH-abhängig. Eine maximale Gelbfärbung des TiO₂ trat in einem pH-Bereich der SnCl₂-Lösung von 1,5 - 2,5 auf. Im stark sauren sowie im alkalischen Bereich verschwand die gelbe Farbe wieder, war aber durch vorsichtige Einstellung dieses pH's wieder erhältlich.

Die Diskrepanz in den Werten zwischen adsorbierter Menge und

dem Defizit an Sn^{2+} in der Lösung konnte trotz vielfältiger Versuche nicht erklärt werden. Es besteht jedoch die Annahme, daß ein Teil der Sn^{2+} -Ionen als basisches Zinnhydroxid ausgefallen ist (Fällungsbereich pH 2,4 - 3,9) und somit bei der Titration nicht erfaßt werden konnte.

1.7. Reaktion von TiO_2 mit Grignardverbindungen

M. Hermann (2) stellte bei seiner Bestimmung von aktivem Wasserstoff an TiO_2 nach Tschugaeff-Zerewitinoff fest, daß sich TiO_2 mit Grignardreagenzien himmelblau färbte, d.h. oberflächenständige Ti^{4+} -Ionen zu Ti^{3+} reduzierte. Nach Monaten war dann das TiO_2 schwarzblau verfärbt, was auf eine weitergehende Reduktion schließen läßt. Für diese Reaktion kann nun hypothetisch folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



X = Halogen , R = org. Rest

In einer Folgereaktion können nun die frei gewordenen Elektronen Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren.

Das durch Umsetzung reduzierte "blaue" TiO_2 kann mittels einer eingestellten Jodlösung reoxidiert werden, wobei man den Endpunkt der Titration an der Weißfärbung der Suspension erkennt.

1.7.1. Versuchsbeschreibung

100mg getrocknetes TiO_2 wurden in einer umgeformten Soxhlet-

apparatur in 20ml absolutem Äther suspendiert. Danach wurde 30 Minuten lang über P_2O_5 vorgetrockneter Stickstoff über die Suspension geleitet.

Durch eine Gummikappe wurde 1ml Grignardlösung injiziert und 4-8 Stunden lang unter N_2 gerührt.

Das überschüssige Reagenz wurde mit Äther 2 Stunden extrahiert. Die Injektionsnadel wurde mit einem Schlauch an die Ströhlein-Titrationsapparatur angeschlossen. Man titrierte mit einer 0,0167n Jodlösung in Dioxan bis zur vollständigen Entfärbung.

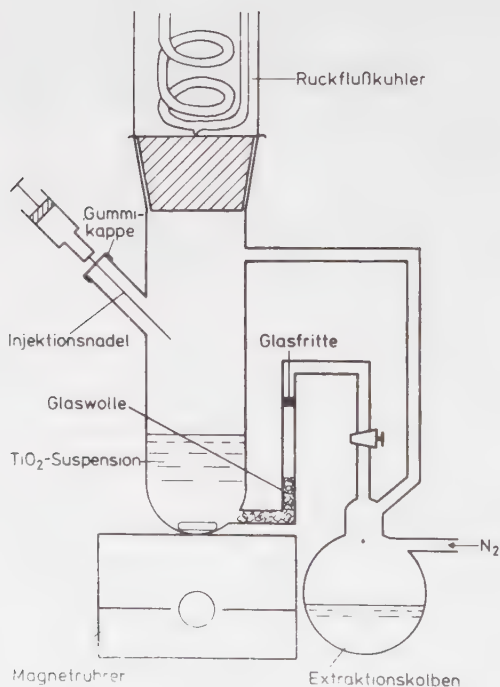


Abb. 16: Apparatur für die Reaktion von TiO_2 mit CH_3MgJ

1.7.2. Ergebnis

1) Reaktion von P25 alt mit Phenylmagnesiumbromid

Nach Zugabe von 1ml 40%iger Phenylmagnesiumbromidlösung (Schuchardt) zur TiO_2 -Äther-Suspension zeigte sich

nach 10 Sek.: Graufärbung des TiO_2

nach 60 Sek.: beginnende Blaufärbung des TiO_2

nach 120 Sek.: deutliche Blaufärbung des TiO_2

Tabelle 27

Reaktionszeit h	Titrationsverbrauch ml 0,0167n J_2 -lsg.	Reduktionsäquivalente $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
4	0,809	135
4	0,785	131
6	0,847	146
6	0,823	138
8	0,846	141

Der Mittelwert dieser Messungen beträgt $138 \mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$.

2) Reaktion von P25 alt mit Methylmagnesiumjodid

Nach Zugabe von 1ml des 1-molaren Reagenzes in Isoamyläther (Merck) zur TiO_2 -Suspension fiel sofort ein gelber Niederschlag aus. Die Suspension wurde sehr langsam grau und färbte sich im Laufe von 4 Stunden blau, jedoch nicht so intensiv wie beim Einwirken von Phenylmagnesiumbromid.

Tabelle 28

Reaktionszeit h	Titrationsverbrauch ml 0,0167n Jodlsg.	Reduktionsäquivalente $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
2	0,675	110
2	0,684	114

Der Mittelwert beträgt $112 \mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$.

3) Reaktion von PON 144 mit Phenylmagnesiumbromid

Die Blaufärbung erfolgte in der gleichen Weise wie bei P25 alt.

Tabelle 29

Reaktionszeit h	Titrationsverbrauch ml 0,0167n Jodlsg.	Reduktionsäquivalente $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
2	1,602	268
2	1,527	255

Der Mittelwert beträgt $262 \mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$

4) Reaktion von NaOH- bzw. H_3PO_4 -belegtem P25 alt mit Phenylmagnesiumbromid

Je 0,5g P25 alt wurden mit NaOH bzw. H_3PO_4 belegt. Die erhaltenen Festkörper sollten $600 \mu\text{Mol NaOH/g TiO}_2$ bzw. $300 \mu\text{Mol H}_3\text{PO}_4/\text{g TiO}_2$ enthalten.

Die belegten TiO_2 -Präparate wurden qualitativ analog den nicht belegten Proben mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Dabei zeigte sich in beiden Fällen eine Blaufärbung der Festkörper gleich der in früheren Fällen.

Die bei der Reaktion mit Grignardverbindungen erhaltene Werte stimmen zahlenmäßig ungefähr mit denen bei der photochemischen Reduktion von TiO_2 in Methanol überein (11, 13).

P25 alt:

Photochemische Reduktion: $110_{\mu\text{Val}} \text{Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
Reaktion mit Grignardverbindungen: $138_{\mu\text{Val}} \text{Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$

PON 144:

Photochemische Reduktion: $228_{\mu\text{Val}} \text{Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
Reaktion mit Grignardverbindungen: $261_{\mu\text{Val}} \text{Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$

1.7.3. Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion

a) Diphenylnachweis

Bei der Umsetzung von TiO_2 mit Phenylmagnesiumbromid sollte sich bei Zugrundelegung des vorgeschlagenen Mechanismus analog Diphenyl bilden, das isoliert und identifiziert werden könnte.

Der Versuch wurde wie vorstehend beschrieben durchgeführt, nur wurde das "blaue" TiO_2 nicht titriert. Die ätherische Suspension wurde filtriert und mit wenig Wasser versetzt. Dann gab ich soviel $2n \text{ HCl}$ zu, bis der weiße Niederschlag von Mg(OH)Br gelöst war. Die Ätherphase wurde zweimal mit $2n \text{ NaOH}$ und dreimal mit destill. Wasser ausgeschüttelt, über

MgSO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt.

Von den gelb-weißen Kristallen des Rückstandes wurde eine IR-Aufnahme (Abb. 17) angefertigt, die zusätzlich zu den Banden des reinen Diphenyls (Abb. 18) noch weitere Banden enthielt.

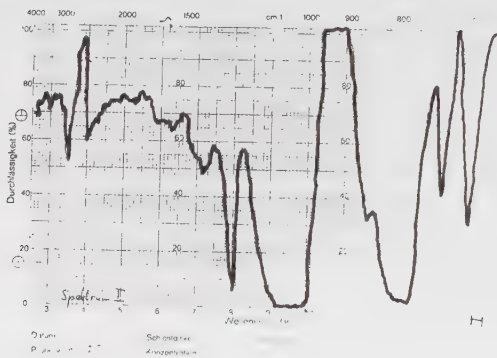


Abb. 17: IR-Aufnahme der gelb-weißen Kristalle

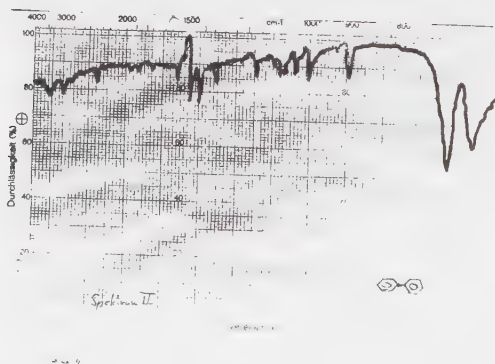


Abb. 18: IR-Aufnahme von Diphenyl

Die DC-Chromatographie der Substanz auf Kieselgel G-Platten mit CCl_4 als Laufmittel ergab mit 0,74 den gleichen R_f -Wert wie reines Diphenyl.

Um die Verunreinigungen zu isolieren, wurde die beschriebene Prozedur in größerem Maßstab wiederholt, wobei auf ein Ausschütteln der Ätherphase mit NaOH verzichtet wurde. Das Resultat war eine gelbliche Flüssigkeit, deren Spektrum (Abb. 19) sich als Überlagerung eines Diphenyl- und eines Phenolspektrums (Abb. 20) erwies.

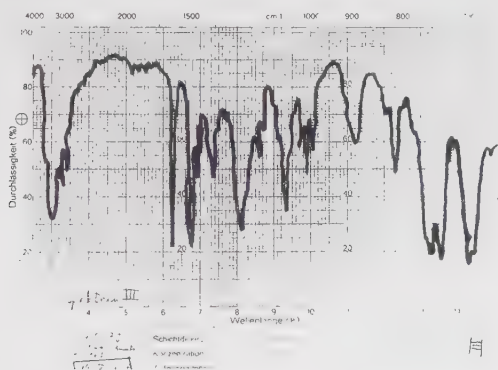


Abb. 19: IR-Spektrum der gelben Flüssigkeit

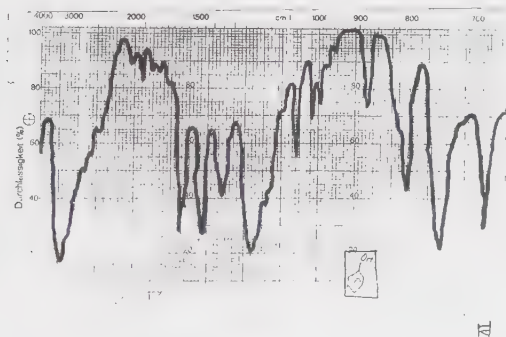


Abb. 20: IR-Spektrum von Phenol

Zur Prüfung, ob Diphenyl und Phenol bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes entstanden oder schon im Reagenz selbst enthalten waren, wurde ein Blindversuch ohne TiO_2 -Zusatz angesetzt. Die Aufarbeitung mit NaOH-Extraktion ergab fast reines Diphenyl, diejenige ohne NaOH-Extraktion ein Gemisch von Diphenyl und Phenol.

Die Ätherextraktion der eingetrockneten Reagenzlösung ergab ein Produkt (Abb. 21), das aus Diphenyl und Phenol bestand. Dies wurde durch die Dünnschichtchromatographie bestätigt.

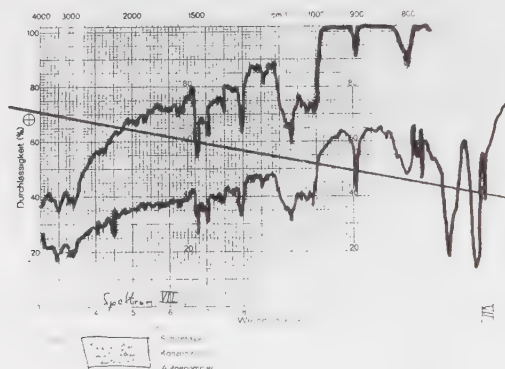


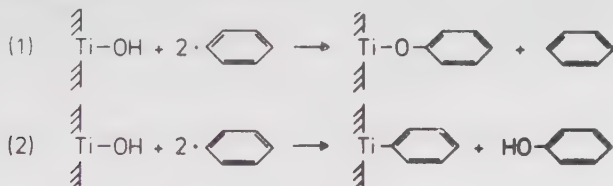
Abb. 21: Ätherextraktion der eingetrockneten Reagenzlösung

Der Gehalt der eingesetzten Bromphenylmagnesiumlösung an Diphenyl wurde durch die quantitative Auswertung des Dünnschichtchromatogramms ermittelt. Eine abgewogene Menge des eingetrockneten Reagenzes wurde in 1ml Äther gelöst, wovon 20 μl auf eine DC-Platte aufgetragen wurden. Gleichzeitig liefen als Vergleich Diphenylpunkte bekannter Konzentrationen mit. Zwischen der Quadratwurzel aus der Fleckenfläche und dem Logarithmus der aufgetragenen Menge bestand eine lineare Beziehung. Nach Aufstellen der Eichkurve ließ sich die unbekannte Konzentration ermitteln. Der Gehalt des Reagenzes an Diphenyl betrug 1,9%.

Eine Literaturrecherche ergab, daß bei der Darstellung von Verbindungen des Typs ϕ -Mg-X stets auch Diphenyl als Nebenprodukt (bis zu 54%) entsteht (62, 63).

Der Versuch, den Mechanismus der Reaktion durch Diphenylnachweis zu erklären, scheiterte daher an der Schwierigkeit, das Ausgangsreagenz genügend rein zu erhalten.

Neben der Dimerisierung können die Phenylradikale auch andere Folgereaktionen eingehen.



Wegen der mangelnden Stabilisierung der Ti-C-Bindung ist die Reaktion (2) weniger wahrscheinlich.

Zum Nachweis, ob das TiO_2 bei der Umsetzung mit ϕ -Mg-Br gemäß den obigen Gleichungen reagiert, wurden folgende Versuche durchgeführt.

(1) TiO_2 wurde in benzolischer Phenollösung suspendiert. Es färbte sich sofort gelb. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde ein IR-Spektrum angefertigt (Abb. 22).

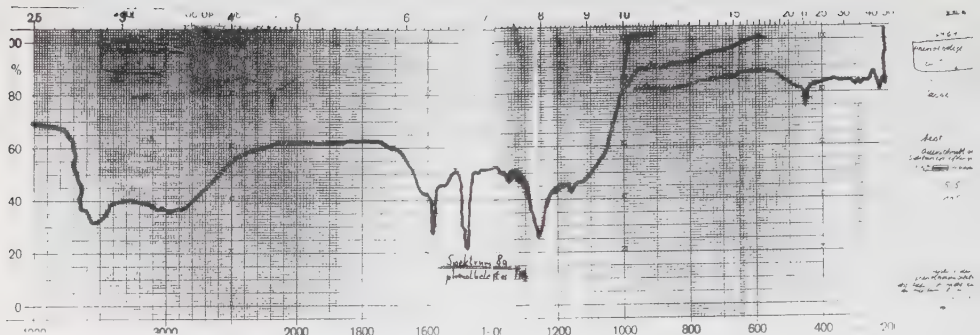


Abb. 22: IR-Spektrum von phenolhaltigem TiO_2

Ein Teil des phenolbelegten TiO_2 wurde insgesamt mit 11 Äther gewaschen. Das weiße Produkt wurde getrocknet (Abb. 23).

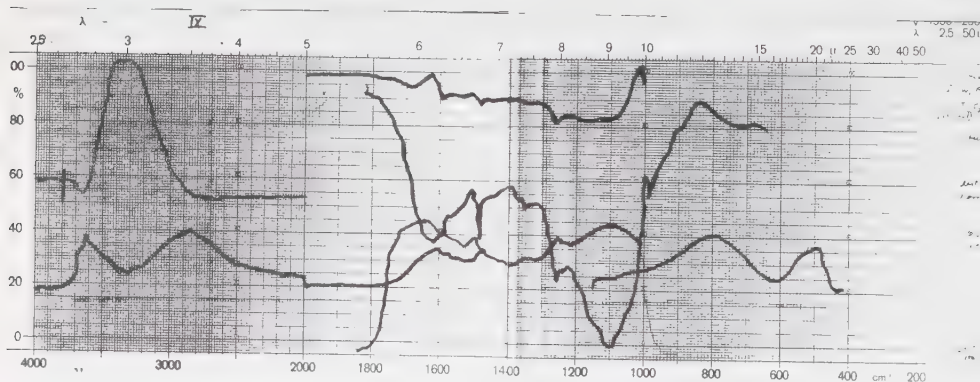


Abb. 23: IR-Spektrum des weißen Produkts

(2) 0,2g TiO_2 wurden in 50ml Benzol unter N_2 suspendiert, mit 2ml Phenylmagnesiumbromid versetzt und zwei Stunden gerührt. Das "blaue" TiO_2 wurde abfiltriert, gründlich mit Äther gewaschen und an Luft getrocknet. Davon wurde ein IR-

Spektrum angefertigt (Abb. 24).

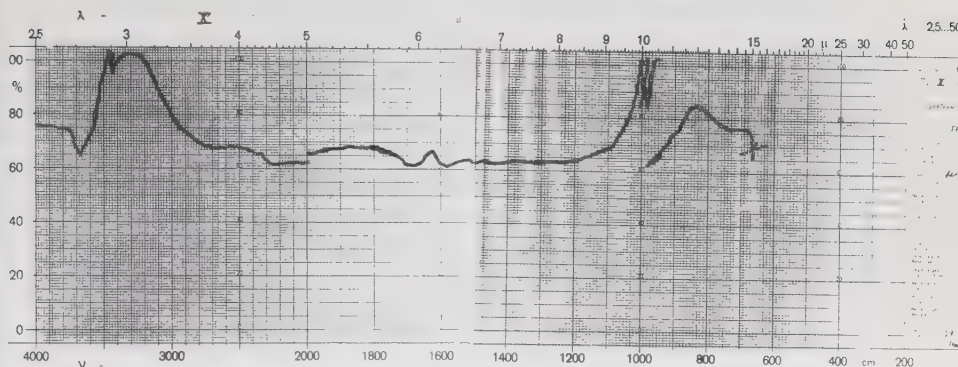


Abb. 24: IR-Spektrum der aus Reaktion 2 entstandenen Substanz

Es zeigte sich, daß im Spektrum des phenolbelegten TiO_2 , das gründlich bis zur Entfärbung gewaschen wurde, noch die Phenolbanden nachzuweisen sind.

Im IR-Spektrum des mit $\phi\text{-Mg-Br}$ umgesetzten TiO_2 sind weder Phenolbanden noch andere Peaks zu erkennen, die eine Reaktion entsprechend den Gleichungen (1) und (2) erkennen ließen. Der Reaktionsweg erscheint daher im Rahmen der Nachweisgrenze als unwahrscheinlich.

Der mögliche Reaktionsweg für Phenylradikale ist weiterhin die Dimerisierung zu Diphenyl.

b) Äthannachweis

Wegen der Schwierigkeit des Nachweises der Diphenyl-Bildung sollte sich aus Methylmagnesiumjodid bei dieser Reaktion mit TiO_2 Äthan bilden, welches massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann.

Dazu gab ich in einen Erlenmeyerkolben (10ml) mit aufgesetztem Hahn eine Suspension von TiO_2 in absolutem Benzol und Methylmagnesiumjodidlösung. Die Suspension wurde über Nacht unter getrocknetem Stickstoff stehengelassen, wobei sich das TiO_2 blau färbte.

Dann wurde die Suspension in flüssigem Stickstoff ausgefroren und das Schutzgas mit der Ionengetterpumpe abgezogen. Das evakuierte Gefäß wurde direkt mit einem Glaschliff an das Massenspektrometer (Varian CH7) angeschlossen und auf Raumtemperatur erwärmt.

Dabei zeigte sich, daß neben viel Methan auch etwas Äthan (kein CH_3OH) nachgewiesen werden konnte, was die eingangs aufgestellte Reaktionsgleichung zu bestätigen scheint.



Abb. 24a: Massenspektrum der Reaktionsprodukte bei der Reduktion von TiO_2 mit CH_3MgI

2.1. Darstellung und Isolierung der "blauen" Titandioxide

Da "blaues" TiO_2 sehr empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln, insbesondere gegen Sauerstoff ist, muß bei der Isolierung dieser Präparate sorgfältig auf Sauerstoffausschluß geachtet werden.

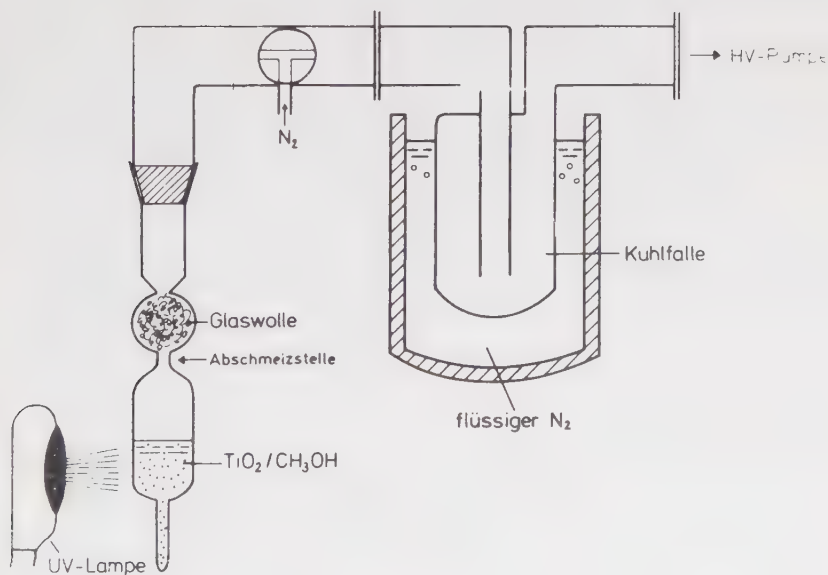


Abb. 25: Versuchsanordnung zur Isolierung von "blauen" TiO_2 -Präparaten

Die Bestrahlung des TiO_2 erfolgte in einer geschlossenen Apparatur unter Stickstoffatmosphäre. Danach wurde der Methylalkohol im Vakuum abgezogen und in der Kühlfalle durch flüssigen Stickstoff ausgefroren.

Die Ampulle wurde unterhalb der mit Glaswolle gefüllten Glaskugel im Vakuum abgeschmolzen.

Das im Vakuum abgeschmolzene "blaue" TiO_2 war beständig, während das unter Methanoldampf aufbewahrte reduzierte TiO_2 bald wieder weiß wurde.

Die reduzierten TiO_2 -Proben P25 alt und PON 144 waren tiefblau gefärbt, während P25 neu, CLD391, Ru 6 und TiO_2 -Sol schwache Blaufärbung zeigten.

2.2. Verhalten von reduziertem "blauen" TiO_2 bei hohen Temperaturen

Die im vorigen Versuch hergestellten tiefblauen TiO_2 -Präparate P25 alt und PON 144 sollten nun auf ihre Beständigkeit bei hohen Temperaturen untersucht werden.

Versuchsdurchführung:

Ein elektrischer Röhrenofen wurde von Raumtemperatur an langsam hochgeheizt. Ein Thermoelement im Innern des Ofens zeigte die Temperatur an.

Die Probe, eingeschmolzen in einer evakuierten Glasampulle, war auf einem Schlitten befestigt und befand sich im Ofen direkt neben dem Thermoelement. Jeweils bei einer Temperatur-

steigerung von 10°C wurde der Schlitten kurzzeitig aus dem Ofen geholt und die Probe auf Farbveränderungen untersucht.

(1) PON 144 (Rutil)

20° - 290°	tiefblau
300°	plötzlicher Umschlag nach weiß
380° - 400°	ganz leicht grau
420°	merklich grau

(2) P25 alt (Anatas)

20° - 370°	tiefblau
380° - 400°	langsame Aufhellung
420°	ein Teil weiß, der Rest leicht blau

Die Blaufärbung bei Rutil PON 144 ist wesentlich weniger stabil als bei Anatas P25 alt. Bereits bei 300°C erfolgt ein nicht geklärter Umschlag von blau nach weiß, der bei 380°C dann in einen Grauton übergeht. PON 144 ist, wie anfangs bereits gesagt, sulfathaltig. Das reduzierte, blaue TiO_2 kann nun möglicherweise bei 300°C mit den adsorbierten Sulfationen zu Ti^{4+} und SO_2 reagieren, womit die Weißfärbung des blauen TiO_2 erklärt werden kann. Bei noch höherer Temperatur (400°C) könnte nun das freigesetzte SO_2 weißes TiO_2 wieder reduzieren, was durch die Graufärbung des Festkörpers angezeigt wird. SO_2 kann dabei wieder zu SO_3 oxidiert werden. Diese Graufärbung wurde bereits bei Erhitzen von TiO_2 -Proben im Vakuum beobachtet und auf adsorbierte organische Verunreinigungen (64, 65) zurückgeführt. Bei deren Zersetzung bildet sich Kohlenstoff, der in der Hitze Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert.

Diese Graufärbung trat beim Erhitzen des "blauen" TiO_2 -P25 alt-Präparats nicht auf. Die zuerst tiefblaue Farbe hellte

sich langsam auf; ein Teil wurde weiß, der Rest blieb leicht blau gefärbt.

Ursachen für diesen Blau-Weiß-Umschlag können nicht angegeben werden.

2.3. Reaktion des bestrahlten TiO_2 mit Silberionen

Das Dunkelwerden einer $\text{TiO}_2/\text{AgNO}_3$ -Paste beim Bestrahlen mit UV-Licht an Luft wurde bereits von Vondjidis und Clark (25), Goetz und Inn (66) beobachtet. Wurde jedoch reduziertes "blaues" TiO_2 mit Silbersalzlösung versetzt, so trat eine hellbraune Färbung des vorher blauen TiO_2 auf (13). Diese Erkenntnisse sollten nun durch quantitative Untersuchungen erweitert werden und nach Ursachen für diese Verfärbungen gesucht werden.

2.3.1. Quantitative Untersuchung der Ag^+ -Ionenadsorption an bestrahltem TiO_2

Zu den Sorptionsversuchen wurden verschieden vorbehandelte TiO_2 -Präparate verwendet.

a) "weißes, bestrahltes" TiO_2

100mg TiO_2 -P25 alt wurden in 30ml absolutem Methanol suspendiert. Unter Rühren wurde das TiO_2 bei Luftzutritt 6 Stunden mit UV-Licht (366nm) bestrahlt. Das TiO_2 blieb weiß.

b) "blaues" TiO_2

100mg P15 alt wurden in 30ml absolutem Methanol suspendiert

und unter Stickstoffatmosphäre 6 Stunden bestrahlt. Das Titandioxid wurde dabei blau.

Zu der nach a und b vorbereiteten TiO_2 -Suspension wurden 5ml einer 0,1n AgNO_3 -, AgClO_4 - oder AgF -Lösung gegeben. Bei Zugabe der AgF -Lösung flockte wiederum die kolloidale Suspension sehr rasch aus (dies wurde bereits bei der Zugabe von TiO_2 zu einer NaF -Lösung beobachtet). Das TiO_2 wurde abfiltriert und auf dem Faltenfilter gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Die überschüssigen Silberionen im Filtrat wurden nach der Methode von Volhard (67) bestimmt. Bei manchen Versuchen wurde das am "blauen" TiO_2 adsorbierte Silber mit halbkonzentrierter HNO_3 abgelöst und ebenfalls titriert. Dabei färbte sich das hellbraune TiO_2 wieder weiß.

Die Tabelle 30 enthält die Beobachtungen, die bei der Reaktion des TiO_2 mit Silbersalzlösungen gemacht wurden, und die Verfärbungen, die die abfiltrierten, gewaschenen Festkörper am Licht zeigten.

Tabelle 30

Anatas P25 alt		AgNO_3	AgClO_4	AgF
weißes, sofort		weiß-grau	weiß-grau	braun(5-10sec)
bestrahltes -----				
TiO_2 (a) später		grau	grau	braunschwarz
blaues sofort		ockerbraun	ockerbraun	dunkelbraun
TiO_2 -----				
(b) später		langsam schwarz	langsam schwarz	nach 30 Min.: schwarz

Tabelle 31

Adsorptionswerte von weißem, bestrahltem
TiO₂-P25 alt mit Ag-Salzlösung

	Titrationenverbrauch in ml 0,1n NH ₄ SCN	adsorbierte Menge μ Val Ag ⁺ /g TiO ₂
AgNO ₃	4,753	247
	4,781	219
AgClO ₄	4,774	226
	4,787	213
AgF	4,533	467
	4,455	562

Tabelle 32

Adsorption von Ag-Ionen an blauem, bestrahltem
 TiO_2 (P25 alt)

Verbrauch an ml 0,1n NH_4SCN	adsorbierte Menge $\mu\text{Val Ag}^+/\text{g TiO}_2$	Ag^+ -Defizit in der Lösung in $\mu\text{Val Ag}^+/\text{g TiO}_2$	Lösungen
4,784	216	222	AgNO_3
4,766	234	232	
		206	
		210	
4,769	231	220	AgClO_4
4,797	203	202	
		215	
		200	
4,512	488		AgF
4,787	213		
4,812	188		
4,730	270		
4,443	557		
4,780	220		
4,677	323		
4,689	311		
4,482	518		
4,417	583		

Die adsorbierte Menge an Silberionen für AgNO_3 - und AgClO_4 -Lösungen beträgt im Mittel $220 \mu\text{mol Ag}^+/\text{g TiO}_2$, was genau der Anzahl der sauren Gruppen auf dem Titandioxid entspricht.

Bei der Reaktion mit AgF -Lösung konnten dagegen keine reproduzierbaren, aber höhere Ergebnisse erzielt werden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß die basischen OH -Gruppen durch Fluoridionen ersetzt werden, wie bereits für die Umsetzung von TiO_2 mit NaF -Lösung beschrieben wurde (9). Diese freigesetzten OH -Ionen können nun in einer Sekundärreaktion mit Ag^+ -Ionen zu Ag_2O reagieren, wodurch das größere Defizit an Ag^+ -Ionen in der Lösung erklärt wäre.

2.3.2. Bestrahlung von Suspensionen des TiO_2 in Silber-salzlösungen

Setzte man AgF , AgNO_3 oder AgClO_4 nicht mit "blauem" TiO_2 um, sondern gab es schon vor dem Bestrahlen den Versuchsansätzen zu, so zeigten sich die gleichen Effekte wie beim Arbeiten in umgekehrter Reihenfolge.

2.3.3. Reaktion von AgNO_2 und $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ mit blauem TiO_2

"Blaues" TiO_2 reagierte mit AgNO_2 - bzw. $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ -Lösung unter ockerbrauner Verfärbung.

2.3.4. Reaktion von bestrahltem, mit NaOH - oder H_3PO_4 -belegtem TiO_2 mit AgF

Mit NaOH - bzw. H_3PO_4 -belegtes TiO_2 reagierte beim Bestrahlen

mit UV-Licht analog den nicht belegten Proben: Suspensionen der Festkörper in Methanol wurden blau (unter N_2); bei Luftzutritt blieben sie weiß.

Beim Umsetzen mit AgF-Lösung reagierten diese bestrahlten Festkörper unterschiedlich:

blaues, bestrahltes $TiO_2(Na)$	dunkelgrau - schwarz
weißes, bestrahltes $TiO_2(Na)$	dunkelgrau - schwarz
blaues, bestrahltes $TiO_2(P)$	leicht dunkelgrau
weißes, bestrahltes $TiO_2(P)$	sehr leicht dunkelgrau

Mit Phosphorsäure belegtes, bestrahltes TiO_2 reagierte in wesentlich geringerem Umfang mit AgF-Lösung als das mit NaOH belegte, da OH^- -Ionen bereits durch $H_2PO_4^-$ -Ionen ersetzt sind.

2.3.5. Reaktion von reoxidiertem "blauen" TiO_2 mit AgF

"Blaues", bestrahltes TiO_2 wurde in Methanol unter Einleiten von Sauerstoff 15 Minuten bis zur Weißfärbung der Suspension gerührt. Nach sofortiger Zugabe von AgF-Lösung färbte sich das TiO_2 nach kurzer Zeit grau und wurde nach 30 Minuten dunkelgrau - schwarz. Die Schnelligkeit und Intensität der Dunkelfärbung waren wesentlich größer als bei der Umsetzung von unbehandeltem, weißem TiO_2 mit AgF.

Nach Kaluza (11) wird reduziertes "blaues" TiO_2 von Sauerstoff unter Aufhellung reoxidiert. Danach enthält die Oberfläche eine peroxidische Spezies. Wasserstoffperoxid reagiert leicht mit Silberionen. Dabei werden die Silberionen zu Silber reduziert und H_2O_2 zu Sauerstoff und H_2O umgesetzt. (Am unbehandelten, weißen TiO_2 kann diese Reaktion nicht ablaufen).

Damit ließe sich die wesentlich schnellere und intensivere Dunkelfärbung bei der Reaktion mit dem reduzierten TiO_2 im Gegensatz zum unbehandelten, weißen Ausgangsmaterial erklären. Während weißes, unbestrahltes TiO_2 mit AgF am Licht unter langsamer Graufärbung reagierte, bewirkte die Zugabe von AgF zu "reoxidiertem", weißen TiO_2 eine rasche Dunkelfärbung des Festkörpers.

2.3.6. Einfluß des Kations und des Anions bei der Reaktion von Silberionen mit bestrahltem TiO_2

Bei Zugabe von Silbernitrat könnte man annehmen, daß Nitrat auf Grund seiner Oxidationsfähigkeit mit reduziertem "blauen" TiO_2 reagieren kann. Daraufhin wurde zu reduzierten "blauen" TiO_2 -Proben einmal eine KNO_3 -Lösung, und einmal eine AgNO_3 -Lösung gegeben. Nach Zugabe von KNO_3 trat keine Braunfärbung des TiO_2 auf. Die Verfärbung des TiO_2 ist also einzig und allein mit dem Silberkation verbunden. Bei Zugabe von KNO_3 hellte sich nach kurzer Zeit das "blaue" TiO_2 auf und wurde wieder weiß. Die Lösung wurde abfiltriert und mit Lunges Reagenz auf Nitrit geprüft. Das gleiche geschah nach der Zugabe von AgNO_3 (TiO_2 färbte sich aber braun). Es konnte eine rosarote Färbung der Lösung beobachtet werden, was auf eine schwach positive Reaktion für Nitrit hindeuten kann.

Bei Verwendung der Anionen Perchlorat, Acetat und Nitrit konnten keine Unterschiede zum Nitrat bei der Reaktion mit "blauem" TiO_2 festgestellt werden.

Einzig Silberfluorid fiel aus dieser Reihe. Es gab mit "blauem" TiO_2 eine dunklere Färbung, das TiO_2 wurde schneller schwarz und auch die adsorbierte Menge an Silberionen auf TiO_2 ergab keine reproduzierbaren, aber höhere Werte.

2.3.7. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Zuerst werden alle Protonen der sauren OH-Gruppen gegen Ag^+ ausgetauscht.

Werden diese Titandioxide nun dem UV-Licht ausgesetzt, so färben sie sich langsam grau, wobei AgF als Adsorpt am reduktionsempfindlichsten ist.

Mit unbehandeltem (unbestrahltem) TiO_2 reagiert AgF nur sehr langsam. Wird dagegen AgF an bestrahlte Titandioxide sorbiert, so färben sich die Festkörper sehr rasch dunkel. Hierbei lassen sich zwei verschiedene Reaktionsarten deutlich unterscheiden.

AgF-Lösung reagiert mit "blauem" TiO_2 momentan unter Dunkelfärbung, während die Umsetzung mit weißem, bestrahltem TiO_2 erst nach 5 - 10 Sekunden erfolgt. Die Leichtigkeit der Reaktion von "blauem" TiO_2 bewirkt die Nichtreproduzierbarkeit der Adsorptionsmessungen von AgF-Lösungen an bestrahlten Titandioxiden. Wird blaues TiO_2 mit Sauerstoff umgesetzt, so werden die Ti^{3+} -Ionen unter Weißfärbung des TiO_2 rasch reoxidiert. Die freien Elektronen reagieren mit Luftsauerstoff zu O_2^- . Diese Peroxyradikalionen können nun mit sich selbst unter Disproportionierung reagieren und bilden dabei O_2 und O_2^{2-} . Diese peroxidischen Spezies (11) können nun Ag^+ zu Ag^0 reduzieren.

Für diese Beständigkeit der freien Elektronen im bestrahlten TiO_2 spricht weiterhin die Beobachtung, daß bei der Darstellung von weißem bestrahltem TiO_2 auch 30 Minuten nach Abschalten der UV-Lichtquelle ein Zusatz von AgF-Lösung eine Graufärbung des Festkörpers nach etwa 10 Sekunden zur Folge hat.

Diese Versuche ergeben starke Hinweise auf die gleichzeitige

Existenz von Ti^{3+} -Ionen und freien Elektronen im "blauen" bestrahlten TiO_2 .

2.4. Silberkeimnachweis nach der Bestrahlung von TiO_2 mit Hilfe der physikalischen Entwicklung

Bestrahlungsversuche mit Photohalbleitern wie z.B. ZnO haben gezeigt, daß absorbiertes Licht geeigneter Wellenlänge ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Das Elektron wird in das Leitfähigkeitsband gehoben und kann so mit adsorbierten Metallkationen wie Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{++} unter Reduktion derselben reagieren. Im Falle des Silbers können nun sichtbare Bilder erzeugt werden.

Bestrahlt man nun TiO_2 mit Licht (366nm), so sollten sich ebenfalls latente Bilder erzeugen lassen, die sich mit Silberionen und folgender physikalischer Entwicklung sichtbar machen lassen.

Versuchsdurchführung:

Auf eine Glasscheibe wurde dünn eine Schicht Wasserglas aufgestrichen, auf die TiO_2 in gleichmäßiger Verteilung aufgestäubt wurde. Die Glasscheibe wurde im Trockenschrank bei $120^\circ C$ getrocknet. Dabei erhärtete das Wasserglas und hielt das TiO_2 auf der Glasplatte fest.

Die Platte wurde eine Stunde dem UV-Licht ausgesetzt, wobei eine Seite abgedeckt wurde. Nach der Bestrahlung wurde sofort das reduzierte TiO_2 durch physikalische Entwicklung mit Silber sichtbar gemacht (69).

Der physikalische Entwickler bestand aus zwei Lösungen:

Lösung 1: 10,0g p-Methylamino-phenol = 13,9g Photo-Rex
[Merck]
50,0g Zitronensäure
500ml H_2O

Lösung 2: 10%ige $AgNO_3$ -Lösung

Von Lösung 1 wurden 100ml und von Lösung 2 2ml in die Entwicklerwanne gegeben.

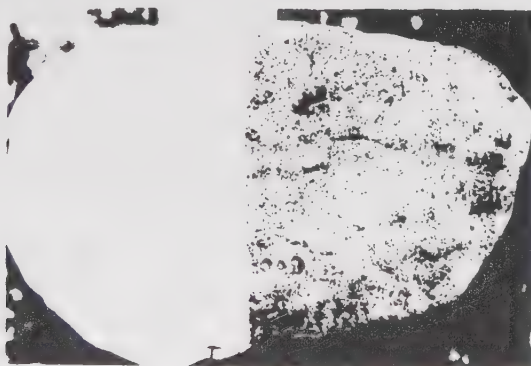


Abb. 26: Glasplatte mit TiO_2 nach der physikalischen Entwicklung
links: abgedeckte Fläche,
rechts: bestrahlte Fläche

Die bestrahlte Seite der Platte war nach der physikalischen Entwicklung dunkler gefärbt als die abgedeckte Fläche. Höher liegende Stellen waren dunkler gefärbt als tiefer liegende. Beim Versuch mit Gips als Bindemittel traten die gleichen Ergebnisse auf.

Nach der Belichtung war kein Unterschied zum unbelichteten TiO_2 sichtbar. Es ist anzunehmen, daß die photochemisch er-

zeugten Defektelektronen organische Verunreinigungen, die stets auf Oberflächen vorhanden sind (1), oxidieren und somit verschwinden. Die Leitfähigkeitselektronen bleiben - möglicherweise in Form von O_2^- oder HO_2^- - auf der Oberfläche zurück und vermögen Ag^+ zu reduzieren. Die Vorgänge sind im Prinzip denen bei der konventionellen Photographie mit AgBr analog.

TiO_2 ist also ein für den anfangs genannten Itek Rs-Prozeß brauchbarer Photohalbleiter, der mit dem System Ag^+/Ag Bilder zu formen imstande ist.

2.5. Bestrahlung von TiO_2 im Methanoldampf und in Methanol bei tiefen Temperaturen

Photochemische Reduktion von TiO_2 in flüssigem Methanol war der Gegenstand vieler Versuche (11, 13). Im nachfolgenden wird nun untersucht, ob diese Reduktionsfähigkeit von Methanol nur an den flüssigen Aggregatzustand gebunden ist.

a) Bestrahlung im Methanoldampf

In einer mit Stickstoffgas gefüllten Ampulle befanden sich TiO_2 und ein mit Methanol angefeuchteter Wattebausch. Bei UV-Bestrahlung färbte sich das TiO_2 blau.

b) Bestrahlung bei tiefen Temperaturen

In einer Ampulle befanden sich unter Stickstoff eine Suspension von TiO_2 in Methanol. Die Ampulle wurde in flüssigen Stickstoff ($-196^\circ C$) getaucht, wobei die Suspension ausfror. Sie wurde dann auf einen Wattebausch gebracht, der in einem Reservoir von flüssigem Stickstoff schwamm. Dort wurde die Probe bestrahlt. Eine Stunde UV-Bestrahlung veränderte die

eingefrorene TiO_2 -Suspension nicht. Nach Auftauen und Versetzen mit AgF -Lösung trat keine Reaktion ein.

2.6. Photochemische Reduktion von phosphat- bzw. arsenat-belegten TiO_2 -Präparaten in Methanol

Bereits in meiner Diplomarbeit (13) wurden qualitative Bestrahlungsversuche an belegten (NaOH , HF) TiO_2 -Präparaten durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich die verschieden belegten TiO_2 -Präparate ebenfalls blau färbten.

Erste quantitative Untersuchungen unternahm Kaluza (11) an phosphatbelegtem TiO_2 -P25 alt. Zur Erweiterung der quantitativen Kenntnisse über den Einfluß des Belegens mit Phosphat oder Arsenat auf die Reduktionskapazität von TiO_2 wurden Versuche auch mit verschiedenen anderen Präparaten gemacht.

2.6.1. Versuchsbeschreibung

1) Phosphatbelegung

1g TiO_2 -PON144 wurde mit 6ml einer 0,05n H_3PO_4 -Lösung, 1g TiO_2 -CLD391 und 1g TiO_2 -Ru 6 mit je 3ml dieser Lösung versetzt. Die gut durchgeführten Suspensionen wurden bei 110°C im Trockenschrank über Nacht getrocknet.

2) Arsenatbelegung

1g TiO_2 -P25 alt und 1g TiO_2 -PON144 wurden mit 6ml einer 0,05n H_3AsO_4 -Lösung, 1g TiO_2 -CLD391 und 1g TiO_2 -Ru 6 mit 3ml dieser Lösung versetzt und wie oben weiterverarbeitet.

Von diesen Präparaten wurden 200mg eingewogen und mit 50ml Methanol versetzt. Darauf wurde 1/4 Stunde Stickstoff darübergerleitet und 6 Stunden mit UV-Licht bestrahlt.

Die blaue Suspension wurde mit 0,02n Jodlösung bis zur Entfärbung titriert.

2.6.2 Ergebnisse

Tabelle 33 Reduktionswerte der phosphatbelegten TiO_2 -Präparate

Präparat	ml J_2 -Lsg.	$\mu\text{Val } \text{J}_2/\text{g TiO}_2$	$\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$	Mittelwert
PON 144(P)	1,68	168,2	166,2	$165 \mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	1,62	162,2	162,2	
	1,62	162,2	162,2	
	1,64	164,2	164,2	
	1,66	166,2	166,2	
CLD391(P)	0,10	10,0	10,0	$11 \mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	0,09	9,0	9,0	
	0,12	12,0	12,0	
	0,12	12,0	12,0	
	0,13	13,0	13,0	
Ru 6 (P)	0,10	10,0	10,0	$15 \mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	0,14	14,0	14,0	
	0,14	14,0	14,0	
	0,12	12,0	12,0	
	0,13	13,0	13,0	

Tabelle 34

Reduktionswerte der arsenbelegten TiO_2 -
Präparate

Präparat	ml J_2 -Lsg.	$\mu\text{Val J}_2/\text{g TiO}_2$	$\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$	Mittelwert
FON 144 (As)	1,50	150,2	150,2	154 $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	1,52	152,2	152,2	
	1,58	158,2	158,2	
	1,60	160,2	160,2	
	1,52	152,2	152,2	
CLD391 (As)	0,13	13,0	13,0	11 $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	0,126	12,6	12,6	
	0,10	10,0	10,0	
	0,10	10,0	10,0	
	0,11	11,0	11,0	
Ru 6 (As)	0,15	15,0	15,0	15 $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	0,174	17,4	17,4	
	0,15	15,0	15,0	
	0,164	16,4	16,4	
	0,13	13,0	13,0	
P25 alt (As)	1,05	105,2	105,2	108 $\mu\text{Val Ti}^{3+}/\text{g TiO}_2$
	1,10	110,2	110,2	
	1,10	110,2	110,2	
	1,05	105,2	105,2	
	1,07	107,2	107,2	

Die basischen OH-Gruppen sind von besonderer Bedeutung für den photochemischen Oxidationsvorgang am TiO_2 . Durch Ionenaustausch (z.B. mit H_3PO_4 oder H_3AsO_4) werden diese freien OH-Gruppen blockiert und sollten für den Oxidationsvorgang unwirksam sein. Wird also ein Teil dieser OH-Gruppen blockiert, dürften diese Gruppen für die Oxidationsreaktionen (= gleich-

zeitige Reduktion des TiO_2) ausfallen und die Reduktionskapazität des TiO_2 müßte dann im gleichen Verhältnis sinken.

Tabelle 35 Beziehung zwischen der OH-Gruppenverringeringung und der Abnahme der Reduktionskapazität

Präparat	Verringerung der OH-Gruppen in %	Verringerung der Reduktionskapazität in %
PON 144 (P)	28	28
PON 144 (As)	28	32
CLD391 (P)	80	62
CLD391 (As)	80	58
Ru 6 (P)	62	61
Ru 6 (As)	62	55
P25 alt (As)	68	±0

2.7. Bestrahlung von TiO_2 in Methanol bei Anwesenheit von Fluorid

Ein fluoridbelegtes ($230 \mu\text{Mol HF/g TiO}_2$) Titandioxidpräparat ließ sich in Methanol ebenfalls zu "blauem" TiO_2 reduzieren (13). Es sollte nun nachgeprüft werden, ob steigende Mengen an Fluorid die photochemische Reduktion von TiO_2 hemmen.

a) Bestrahlung von TiO_2 in Methanol unter Zugabe von NaF
Durch Zugabe von steigenden Mengen an NaF wurde die Reduktion des TiO_2 nicht verhindert. Selbst bei Zusatz von

2g NaF trat noch Blaufärbung des TiO_2 auf.

b) Bestrahlung von TiO_2 in Methanol unter Einleiten von von HF

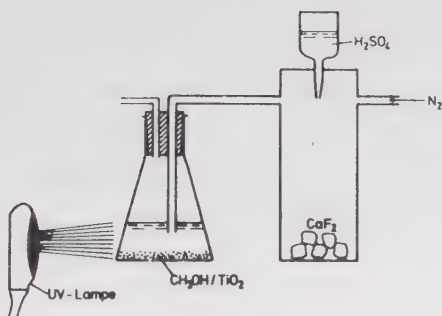


Abb. 27

200mg TiO_2 -P25 alt wurden unter Rühren in 50ml Methanol suspendiert. In einem weiteren Gefäß aus PVC wurde durch H_2SO_4 aus CaF_2 gasförmiger Fluorwasserstoff freigesetzt und durch den Stickstoffstrom mit in das Reaktionsgefäß getrieben.

Die TiO_2 -Suspension wurde nun 6 Stunden mit UV-Licht bestrahlt, während der N_2/HF -Gasstrom die Suspension durchstrich. Nach der Belichtung hatte sich das TiO_2 blau gefärbt.

Steigende Menge an NaF bzw. HF können also die photochemische Reduktion von TiO_2 nicht inhibieren.

2.8. Reduktion von $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$ (1:1)-
belegtem TiO_2 in Methanol

Versuche von Morrison und Freund (70) am ZnO haben ergeben, daß ZnO -Pigmente durch Belegen mit $K_4[Fe(CN)_6]$ - $K_3[Fe(CN)_6]$ -Mischungen (im Verhältnis 1:1) vor einer Verfärbung durch UV-Strahlung geschützt werden. $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ dienten als Rekombinationszentren auf der Oberfläche für das Elektronen-Defektelektronen-Paar. Dasselbe müßte auch bei TiO_2 wegen seiner großen Ähnlichkeit zu ZnO geschehen. Die bei der Bestrahlung freiwerdenden Elektronen und Elektronen auf Fehlstellen würden nach Ansicht der Autoren durch Fe^{3+} aus $K_3[Fe(CN)_6]$ abgefangen.

Versuchsbeschreibung:

Es wurden von $K_3[Fe(CN)_6]$ und $K_4[Fe(CN)_6]$ jeweils eine 0,01m-Lösung hergestellt. 1g TiO_2 -P25 alt wurde mit 5ml einer 1:1-Mischung der beiden Lösungen zu einer Paste verrührt und danach bei $110^\circ C$ im Ofen getrocknet.

Nach dem Trocknen hatte sich die Probe infolge Zersetzung der Eisensalze blaugrau gefärbt.

Da diese Färbung das Erkennen der blauen Reduktionsfarbe von TiO_2 unmöglich machte, wurden nun Proben bei $50^\circ C$ bzw. bei Raumtemperatur getrocknet. Beide zeigten nach dem Trocknen die gleiche beige Farbe wie im feuchten Zustand. Sie hatten sich offensichtlich nicht zersetzt.

Jeweils 200mg der so erhaltenen Proben wurden nun in 50ml Methanol suspendiert und 4 Stunden mit UV-Licht bestrahlt.

Tabelle 36

Beschichtungsmenge $K_3[Fe(CN)_6] : K_4[Fe(CN)_6]$	Trocknungs- temperatur	Bestrahlungs- zeit [h]	Zusätzliche Bestrahlungs- zeit [h]	Verfärbung nach der Bestrahlung
1:1	50°	6	-	blaugrau
1:1	RT	6	-	blaugrau
1:1	50°	4	4	blaugrau
1:1	RT	4	4	blaugrau
1:1	RT	6	4	blaugrau
$K_3 Fe(CN)_6$	50°	4	-	blaugrau
$K_4 Fe(CN)_6$	50°	4	-	blaugrau

Bei der zusätzlichen Bestrahlung (Spalte 5 der Tabelle) wurden die Proben einige Zeit an Luft stehengelassen, wobei die blaue Färbung wieder verschwand und sich erneut die beige Farbe zeigte, die allerdings durch die Zersetzung der Eisensalze leicht grau getönt war.

Die von Morrison und Freund über $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -beschichtete ZnO-Proben gemachten Aussagen konnten an TiO_2 nicht bestätigt werden. In allen Fällen nahm das bestrahlte TiO_2 trotz Beschichtung die blaugraue Reduktionsfarbe an. Daß die verwendeten Substanzen TiO_2 und ZnO sicherlich verschieden starkes Adsorptionsvermögen besitzen, bedingt eine Abweichung der Ergebnisse. Morrison und Freund benutzten weiterhin Sonnenlicht für ihre Versuche, hier dagegen wurde eine UV-Hochdrucklampe verwendet, was ebenfalls zu einer Abweichung in den Ergebnissen führen kann.

2.9. Bestrahlung von TiO_2 in konzentrierter Salzsäure

C. Renz (20) beobachtete bei der Sonneneinwirkung auf eine Suspension von TiO_2 in konzentrierter Salzsäure keine Blaufärbung des Titandioxids, sondern nur eine ganz schwache Graufärbung des Festkörpers. Die Salzsäure färbte sich jedoch gelb und nach Zugabe von Ammoniak fiel reichlich Titansäure aus. Am Boden seines Reaktionsgefäßes fand er eine bräunlich-lila Flüssigkeitsschicht, aus der sich seiner Ansicht nach $TiO(OH)$ abscheiden sollte.

Seine Behauptung, daß in salzsaurer Lösung hier Titan in drei- und vierwertigem Zustand (als Titansäure) enthalten sei, sollte anhand der folgenden Versuche nachgeprüft werden.

- 1) Bestrahlung unter N_2
Bestrahlungszeit: 20 h

Es war keine Verfärbung des TiO_2 und der Flüssigkeit zu bemerken (Renz: Gelbfärbung der Lösung).

- 2) Bestrahlung unter Luft
Bestrahlungszeit: 20 h

Die Lösung war goldgelb gefärbt, das TiO_2 jedoch weiß.

Nachdem zu der gelben Lösung Kaliumjodid zugegeben wurde, schied sich nach einiger Zeit Jod ab, das mit Stärkelösung nachgewiesen werden konnte.

Beim Verdünnen dieser gelben Lösung mit H_2O entfärbte sie sich plötzlich. Es ergab sich deswegen ein Verdacht auf die gelbe Verbindung H_2TiCl_6 , die die gleiche Entfärbung durch Hydrolyse zeigt.

Bei Zugabe von konzentriertem Ammoniak entfärbte sich die Lösung ebenfalls, und nachdem der basische Bereich erreicht war, entstand ein weißer, flockiger, ziemlich leichter Niederschlag.

Außerdem besaß diese Lösung einen eigenartigen, stechenden Geruch.

- 3) Langzeitbestrahlung unter Luft
Bestrahlungszeit: 3 Tage

Die Lösung war danach wiederum goldgelb gefärbt - das Titandioxid blieb weiß. Es konnten dieselben Reaktionen beobachtet werden wie nach der Kurzzeitbestrahlung an Luft.

Wurde konzentrierte Salzsäure ohne TiO_2 bestrahlt, so war die Gelbfärbung nicht zu beobachten.

Diese Gelbfärbung ergab den Verdacht auf Chlor. Deshalb wurde mit Hilfe von H_2O_2 und HCl Chlor entwickelt. Die Lösung färbte sich gelb. Nach Zugabe von TiO_2 zu dieser Lösung und Neutralisation derselben fiel kein flockiger Niederschlag aus.

Wurde TiO_2 in eine konzentrierte HCl -Lösung gegeben, so blieb die Lösung weiß. Nach einer Woche Stehen war die Lösung leicht gelblich gefärbt. Nach der Neutralisation mit Ammoniak trat wieder in sehr geringen Mengen der flockige Niederschlag auf.

Die Ergebnisse von Renz konnten zum Teil reproduziert werden, obwohl er keine genauen Versuchsbedingungen angegeben hatte. Nach der Bestrahlung trat ebenfalls eine Gelbfärbung der Lösung auf. Das reichliche Entstehen von Hexachlorotitansäure ist wahrscheinlich auf ein frisch hergestelltes TiO_2 zurückzuführen. In meinen Versuchen wurde ein gealtertes TiO_2 -Präparat verwendet, was möglicherweise die Ursache für die geringe Menge der entstandenen Hexachlorotitansäure bedeutet. Eine Graufärbung des TiO_2 konnte ebensowenig beobachtet werden wie eine bräunlich-lila Flüssigkeitsschicht, aus der sich nach Ansicht von Renz $\text{TiO}(\text{OH})$ abscheiden sollte. Es wurden keine Anzeichen für dreiwertiges Titan gefunden.

2.10. Reaktion von TiO_2 mit benzolischer Buttergelblösung im Photometer

Bei der Bestrahlung von TiO_2 in einer benzolischen Lösung

von Buttergelb zog ein Farbstoff mit roter Farbe auf das TiO_2 auf (13). In meiner Diplomarbeit konnte ich feststellen, daß überwiegend unverändertes Buttergelb wieder vom TiO_2 abgelöst wird. Daneben entstand eine kleine Menge 4.4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol. Zur Ermittlung der hierbei wirksamen Wellenlängen wurde dieser Versuch im Photometer (Zeiss PMQ II) durchgeführt, wo mit Hilfe eines Prismas verschiedene Wellenlängen eingestellt werden können.

Versuchsdurchführung:

Die benzolische Buttergelblösung wurde aus einer Spatelspitze Buttergelb in 200ml getrocknetem Benzol hergestellt.

Eine Glasküvette bzw. Quarzküvette ($d = 1\text{cm}$) wurde jeweils halb bis dreiviertel mit TiO_2 -P25 alt gefüllt, das zuvor über Nacht bei 120°C an Luft getrocknet wurde. Dazu gab man bis zum Rand der Küvette Buttergelblösung.

Die verschlossene Küvette wurde in den Strahlengang des Photometers gebracht und bei größtmöglicher Spaltbreite mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt. Die Bestrahlungszeit war 24 Stunden. Wenn danach keine Reaktion eingetreten war, wurde die Bestrahlungszeit auf das Doppelte verlängert. An der Auftreffstelle des Lichtstrahls war nach einem positiven Verlauf der Reaktion ein roter Fleck zu erkennen.

Tabelle 37

	Wellenlänge [nm]	Bestrahlungsdauer [Tage]	Auftreten eines rötlichen Flecks
oberer Bereich	416	2	-
	410	2	-
	409	2	-
	408	1	+
	406	1	+
	396	1	+
	386	1	+
	376	1	+
	366	1	+
unterer Bereich	356	1	+
	346	1	+
	336	1	+
	328	1	+
	327	2	-
	326	2	-
	316	2	-

In den Grenzen von 328 bis 408nm zeigte sich ein roter Fleck (wirksamer Wellenlängenbereich). An der 408nm-Grenze scheint die Strahlungsenergie nicht mehr auszureichen, dagegen ist das frühe Ausbleiben der Reaktion nach kurzen Wellenlängen hin unerwartet. Ein scharfer Übergang bis zum Verschwinden

des roten Flecks war nicht zu erkennen. Es mußte daher die Bestimmung der Endbereiche auf Grund von Farbvergleichen erfolgen. Der wirksame Wellenlängenbereich stimmte gut mit früheren Messungen von Kaluza (11) bei der Photooxidation von Quecksilberdampf an TiO_2 überein. Sie lag im Bereich zwischen 360nm und 450nm.

2.11. Photochemische Reduktion von TiO_2 in verschiedenen Reduktionsmitteln

Es waren bereits einige, meist organische Stoffe bekannt, die mit TiO_2 photochemisch reagieren können, wobei es zu "blauem" TiO_2 reduziert wird. Diese Reduktionsmittel wurden dabei durch die Defektelektronen oder die daraus entstehenden OH-Radikale oxidiert. Mit Hilfe vieler, verschiedener Redoxsysteme sollte nun untersucht werden, in welchen Systemen sich TiO_2 blau färbt und wie groß das Redoxpotential der durch Absorption von UV-Quanten gebildeten Defektelektronen (oder OH-Radikale) ist. Titandioxid wurde deshalb in Lösungen verschiedener, meist anorganischer Verbindungen gebracht und unter Stickstoff mit UV-Licht bestrahlt. Das Lösungsmittel für diese anorganischen Verbindungen war destilliertes Wasser. Nach Ablauf der Bestrahlung wurde festgestellt, ob sich das TiO_2 blaugrau verfärbt hatte oder nicht. In nachstehender Tabelle ist eine auftretende Blaufärbung des TiO_2 mit + bezeichnet, bleibende Weißfärbung mit -.

Tabelle 38: Zusammenstellung der verwendeten Reduktionsmittel

Die erste Spalte (Red) enthält die eingesetzten Reduktionsmittel, die zweite die wahrscheinlich entstehende Oxidationsform des verwendeten Agens. In der dritten ist das Redoxpotential für das betreffende Redoxpaar angegeben (71).

Red	Ox	$E_0 [V]$	Reaktion
H_2O	H_2O_2	+1,77	-
$2Br^-$	Br_2	+1,07	-
Triphenylmethanfarbstoffe		+0,7 bis 1,1	-
$2J^-$	J_2	+0,54	-
Leukomethylenblau	Methylenblau	+0,5	-
CH_3COOH	$H_2C_2O_4$	+0,31	-
Ti^{3+}/H_2O	$Ti^{4+}/2H^+$	+0,04	
 -CH ₃	 -COOH	+0,21	+
C_2H_5OH	CH_3CHO	+0,192	+
CH_3OH	$HCHO$	+0,19	+
$2S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	+0,17	+
Sn^{2+}	Sn^{4+}	+0,15	+
$HCHO$	CO_2	-0,196	+
S^{2-}	S	-0,48	+

2.12. Reduktionsversuche mit dem System J^-/JO_3^- und V^{4+}/V^{3+}

Im vorangehenden Versuch konnte festgestellt werden, daß TiO_2 von Thiosulfat mit dem Redoxpotential +0,17V noch zu "blauem" TiO_2 reduziert werden kann, während es vom System $CH_3COOH/H_2C_2O_4$ mit einem Redoxpotential +0,31V nicht mehr reduziert wird. Der Bereich von +0,17V bis +0,31V sollte mit den Systemen Jodat/Jodid und V^{4+}/V^{3+} genauer untersucht werden. Durch Variieren des pH kann das Potential dieser Systeme innerhalb dieses Bereichs verändert werden.



$$E_o = +0,26V$$

$$E = E_o + \frac{0,059}{6} \log \frac{[JO_3^-]}{[J^-] \cdot [OH^-]^6} =$$

$$E_o + \frac{0,059}{6} \log \frac{[JO_3^-]}{[J^-]} - \frac{0,059}{6} \log [OH^-]^6 =$$

$$E_o - \frac{0,059}{6} \log OH^-^6; \quad \text{wenn } [J^-] = [JO_3^-]$$

$$E = E_o + 0,059 p_{OH} = \underline{\underline{E_o + 0,059(14-pH)}}$$

$$pH = 14$$

$$E = +0,26V$$

$$pH = 13$$

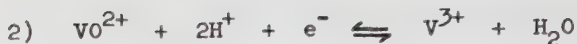
$$E = +0,32V$$

$$pH = 12$$

$$E = +0,38V$$

$$pH = 11$$

$$E = +0,44V$$



$$E_0 = +0,337\text{V}$$

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{[\text{VO}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{V}^{3+}]} ; [\text{VO}^{2+}] = [\text{V}^{3+}]$$

$$E = E_0 + 0,059 \log [\text{H}^+]^2 = \underline{\underline{E_0 - 0,118\text{pH}}}$$

$$\text{pH} = 0 \quad E = +0,337\text{V}$$

$$\text{pH} = 1 \quad E = +0,219\text{V}$$

$$\text{pH} = 2 \quad E = +0,101\text{V}$$

$$\text{pH} = 3 \quad E = -0,017\text{V}$$

$$\text{pH} = 4 \quad E = -0,135\text{V}$$

Versuchsbeschreibung:

In einen Erlenmeyerkolben wurden 20ml der 0,1n Kaliumjodid-Lösung (0,1n VCl_3 -) und 20ml der 0,1n Kaliumjodat-Lösung (0,1n VOSO_4 -) gegeben. Darin wurde TiO_2 suspendiert und der pH mit Säure bzw. Lauge potentiometrisch eingestellt. In einer N_2 -Atmosphäre wurde die Suspension unter Rühren 6 Stunden bestrahlt.

Ergebnis:

1) JO_3^-/J^- unter N_2

pH	Farbe	
	TiO_2	Lösung
6,75 [*]	weiß	braungelb ^{**}
11,0	weiß	farblos
12,0	weiß	farblos
12,5	weiß	farblos
13,0	weiß	farblos

* 1:1 Lösung von
KJ und KJO_3 ohne
Laugenzusatz

** Jodabscheidung;
mit Stärke Blau-
färbung

2) $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ unter N_2

pH	Farbe	
	TiO_2	Lösung
1,0	weiß	türkisgrün
1,5	leicht gelblich	türkisgrün
2,0	beige	blau
2,3 [*]	beige	olivgrün
3	braun	grün
4	braun	blau

* Lösung ohne
Zusatz von
Säure oder
Lauge

- 3) Bestrahlung von TiO_2 in einer $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ -Lösung (1:1) an Luft

pH	Farbe		
	Lösung	TiO_2 in der Lösung	TiO_2 getrocknet
3,0	blau	grau	hellgrün
4,0	grün	grünlich	grün

- 4) Reaktion von TiO_2 mit VCl_3 - bzw. VOSO_4 -Lösung ohne Bestrahlung

- a) TiO_2 und 0,1n VCl_3 -Lösung vom pH=3,2

Das Titandioxid färbte sich grau. Die dunkelgrüne Farbe der Lösung verschwand und dafür trat eine blasse, blaugrüne Färbung auf. Das dreiwertige Vanadium war also zum vierwertigen Vanadium aufoxidiert worden, während TiO_2 reduziert wurde (graue Färbung). Das abfiltrierte und getrocknete TiO_2 war hellgrün gefärbt, was auf eine hydrolytische Adsorption von V^{3+} -Ionen an TiO_2 mit Vanadium-Ionen hindeutet.

- b) TiO_2 und 0,1n VCl_3 -Lösung vom pH=4,0

Es trat eine Verfärbung der Lösung von grün nach grünschwarz beim Einstellen des pH mit NaOH auf. Titandioxid färbte sich wiederum grau beim Eintauchen in die Lösung. Danach war die Lösung graublau gefärbt. Abfiltriertes und getrocknetes TiO_2 hatte wiederum eine hellgrüne Farbe angenommen.

- c) TiO_2 und 0,1n VOSO_4 -Lösung vom pH=3

Bei Zugabe von NaOH blieb die blaue Farbe der Lösung erhalten. Titandioxid blieb weiß nach dem Eintauchen in die Lösung. Auch die Lösung behielt nach der TiO_2 -Zugabe ihre blaue

Farbe. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen war das Titandioxid intensiv grün gefärbt.

d) TiO_2 und 0,1n VOSO_4 -Lösung vom pH=4,0

Bei Zugabe von NaOH trat eine Trübung der Lösung auf (türkisfarben). Das Titandioxid färbte sich grauweiß, später dann graugrün. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen war es grün gefärbt.

e) Bestrahlung von TiO_2 in diesen 4 verschiedenen Lösungen

Es trat bei VCl_3 vom pH=3 und pH=4 die gleiche hellgrüne Farbe des TiO_2 auf wie ohne Bestrahlung. Nach der Bestrahlung von TiO_2 in VOSO_4 -Lösung vom pH=3 und pH=4 war es ebenfalls intensiv grün gefärbt. Es waren keine sichtbaren Unterschiede zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Proben festzustellen.

Während TiO_2 mit dem Redoxsystem J^-/JO_3^- unter Bestrahlung nicht reagiert, tritt bei der Bestrahlung im Redoxsystem $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ (1:1) eine Graufärbung des TiO_2 auf, die aber wegen der gleichzeitigen Oberflächenreaktion schlecht wahrgenommen werden kann. Von einer VCl_3 -Lösung wird Titandioxid auch ohne Bestrahlung reduziert, was sich an der grauen Farbe des TiO_2 zeigt. Das dreiwertige Vanadium wird gleichzeitig zu V^{4+} oder VO^{2+} oxidiert, welches nun mit TiO_2 eine Oberflächenreaktion eingeht - TiO_2 färbt sich hellgrün.

In einer VOSO_4 -Lösung tritt keine Redoxreaktion mit TiO_2 auf. Jedoch reagiert das VO^{2+} -Ion mit den Oberflächengruppen des TiO_2 , wobei dieses intensiv grün gefärbt wird.

Grüne dreiwertige Vanadinverbindungen werden außer VCl_3 in der Literatur (72) nicht beschrieben, dagegen existieren

einige des vierwertigen Vanadiums, z.B. grünes VF_4 , $\text{VOF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, VOCl_2 und graugrünes VOSO_4 .

Das durch Oxidation von V^{3+} entstandene Vanadyl-(IV)-Kation kann mit den sauren Gruppen der TiO_2 -Oberfläche reagieren und bildet eine hellgrüne Oberflächenverbindung mit TiO_2 . Liegt das VO^{2+} -Kation bereits in größerer Konzentration in der Lösung vor, kann es mit einer größeren Anzahl OH-Gruppen reagieren, wovon auch die dunklere Grünfärbung zeugt.

2.13. Reduktionsversuche von TiO_2 mit Ascorbinsäure, Methylenblau und Leukomalachitgrün

Für weitere Versuche zur Klärung des Redoxpotentialbereichs für die photochemische Reduktion von TiO_2 wurden die biochemischen Reduktionsmittel Ascorbinsäure ("Vitamin C"), dessen Redoxpotential $E_0 = +0,20\text{V}$ ($\text{pH}=3,3$) ist, und Methylenblau mit dem Redoxpotential von $+0,01\text{V}$ ($\text{pH}=7$) (73), sowie der Triphenylmethanfarbstoff Leukomalachitgrün herangezogen.

1) Ascorbinsäure

Etwas TiO_2 wurde in eine wässrige Lösung von Ascorbinsäure gegeben. Bereits bei der Zugabe von TiO_2 färbte sich der Festkörper hellbraun.

Der gleiche Effekt zeigte sich bei der Zugabe von TiOSO_4 zur Ascorbinsäurelösung. Es entstand eine dunkelbraune Lösung sowie ein hellbrauner Rückstand am Boden.

Nach der UV-Bestrahlung über Nacht unter Stickstoff war an der TiO_2 -Ascorbinsäuresuspension keine Veränderung festzu-

stellen. Das TiO_2 hatte sich nicht blau verfärbt, sondern seine bräunliche Färbung beibehalten.

Eine C-Analyse dieses hellbraunen TiO_2 ergab folgende Werte:

$$(1) \quad 0,91\% \text{ C} = 129 \mu\text{Mol Ascorbinsäure/g TiO}_2$$

$$(2) \quad 0,85\% \text{ C} = 121 \mu\text{Mol Ascorbinsäure/g TiO}_2$$

Daraufhin wurde zu "blauem", in CH_3OH reduzierten TiO_2 eine wässrige Lösung von Ascorbinsäure gegeben. Die Suspension verfärbte sich sofort grünoliv. Das abfiltrierte TiO_2 war ebenfalls grünoliv gefärbt.

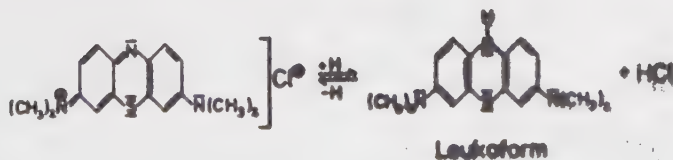
Die C-Analyse dieses grünoliven TiO_2 ergab folgenden Wert:

$$1,00\% \text{ C} = 142 \mu\text{Mol Ascorbinsäure/g TiO}_2$$

Der von Weygand und Csendes (74, 43) beschriebene Titan-komplex mit Ascorbinsäure, der in Anwesenheit von Pyridin entsteht, besitzt allerdings eine orangerote Farbe.

Auch im Falle der Ascorbinsäure tritt also wieder eine Oberflächenreaktion am TiO_2 ein. Aufgrund der intensiven Färbung von TiO_2 ist keine sichtbare Reduktionsreaktion feststellbar.

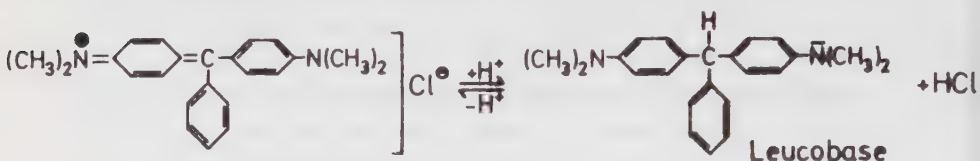
2) Methylenblau



Methylenblau wird nicht aus wässriger Lösung an TiO_2 adsorbiert. Gibt man zu einer in Methanol reduzierten "blauen" TiO_2 -Suspension eine stark verdünnte Lösung von

Methylenblau, so bleibt eine sichtbare Reaktion aus, da die hellblaue Farbe der Lösung eine eventuelle Weißfärbung des TiO_2 überdeckt.

3) Malachitgrün - Leukomalachitgrün



Malachitgrün wird wie Methylenblau aus wässriger Lösung nicht an TiO_2 adsorbiert. Die Zugabe von wässriger Malachitgrünlösung zu einer "blauen" TiO_2 -Methanolsuspension ließ ebenfalls keine sichtbare Reaktion erkennen. Die flüssige Phase war hellgrün und TiO_2 zunächst blau gefärbt. Nach längerem Stehen färbte sich das TiO_2 wieder weiß.

Bei Bestrahlung von TiO_2 in einer Leukomalachitgrünlösung (in Dioxan) färbte sich der Festkörper sehr schwach blaugrau, in reinem Dioxan dagegen tiefblaugrau. Nach einigem Stehen an Luft hatte sich das TiO_2 leicht graugrün verfärbt. Es wurde also hier durch Leukomalachitgrün eine Reduktion von TiO_2 gehemmt.

2.14. Reaktionen von TiO_2 mit Uranylsalzlösungen im UV-Licht

Untersuchungen von Schwab und Issidoridis (75) an einem photochemischen Grenzflächenvorgang an Al_2O_3 waren der Anlaß, die gleichen Versuche auch an TiO_2 durchzuführen.

Versuchsbeschreibung:

a) Versuche mit Uranylnitrat

Es wurden Suspensionen von 200mg TiO_2 -P25 alt in 20ml einer 0,3m (0,15m, 0,075m) Uranylnitratlösung hergestellt. Bei Adsorption an TiO_2 sollte sich dieses gelb färben. Daraufhin wurde 24 Stunden mit UV-Licht (366nm) bestrahlt. Dabei sollte sich das TiO_2 nach Schwab dunkler verfärben. In Versuchen wurde festgestellt, daß eine Dunkelfärbung bei Einstrahlung von UV-Licht nur dann auftritt, wenn das Uranylsalz am Festkörper adsorbiert wird. Die reine Uranylsalzlösung zeigte bei Bestrahlung mit UV-Licht keine Verfärbung. Nach dem Absitzen des TiO_2 am Boden des Gefäßes war es weiterhin weiß gefärbt. Auch nach vierundzwanzigstündigem Schütteln trat keine Adsorption ein und somit auch keine Verfärbung unter UV-Licht.

Es wurde daraufhin versucht, die Uranylnitratlösung zu neutralisieren oder zu puffern, denn nach Schwab tritt bei zu kleinen pH-Werten keine Adsorption mehr ein. Es fiel jedoch bereits bei Zugabe von wenig NaOH ein gelber Niederschlag von $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ aus.

Deshalb wurden für die weiteren Versuche Uranylacetatlösungen verwendet.

b) Versuche mit Uranylacetat

Bei der Zugabe von 200mg TiO_2 -P25 alt zu 0,3m, 0,15m bzw. 0,075m Uranylacetatlösungen und sofortiger Bestrahlung (24 Stunden) war keine Farbveränderung der TiO_2 -Oberfläche festzustellen. Nachdem die Suspension 24 Stunden geschüttelt und daraufhin über Nacht mit UV-Licht (366nm) bestrahlt

worden war, konnte eine Braunviolettfröbung an der der Strahlungsquelle zugewandten Seite beobachtet werden.

Bei einem weiteren Versuch wurde während des Bestrahlens geführt. Die Probe zeigte keine Verfärbung.

Außerdem wurden vergleichende Versuche mit ZnO , $\gamma-Al_2O_3$ und Aerosil durchgeführt. Hierbei ergab sich: Verfärbung wurde bei allen drei Substanzen nur mit Uranylacetatlösung beobachtet. Uranylnitrat wurde zwar von ZnO und $\gamma-Al_2O_3$ gut adsorbiert, sie zeigten jedoch nach dem Bestrahlen keine Farbveränderungen.

Tabelle 39: Adsorption von Uranylnitrat und Uranylacetat an verschiedenen Metalloxiden

Adsorbens	Uranylacetat		Uranylnitrat	
	Adsorption	Farbe	Adsorption	Farbe
$\gamma-Al_2O_3$	gut	gelb	gut	gelblich
TiO_2	mäßig	gelblichweiß	-	weiß
ZnO^*	sehr gut	tiefgelb	sehr gut	tiefgelb

Alle Proben wurden 24 Stunden geschüttelt.

* Bei ZnO wurde wegen der besonders intensiven Färbung des Festkörpers eine chemische Reaktion mit den Uranylsalzen vermutet. Die Überstehende Lösung war nahezu entfärbt. Der mikroskopische Kristallvergleich des gelben Feststoffes mit Natriumzinkuranylacetatkristallen ergab jedoch keine Übereinstimmung der Kristallform. Außerdem war Zinkuranylacetat bei weitem nicht so intensiv gelb gefärbt.

Bei der Literaturdurchsicht entdeckte ich, daß bereits beim Digerieren von ZnO mit Uranylsalzen Zinkuranate entstünden, die aber nur zufällig einfache Zusammensetzung besitzen (76).

Aerosil, der ebenfalls in der Uranylacetatlösung suspendiert und danach bestrahlt wurde, zeigte daraufhin an seiner bestrahlten Fläche eine intensive dunkelbraunviolette Verfärbung.

Tabelle 40: Zusammenfassung der Verfärbungen bei verschiedenen Metalloxiden nach der Bestrahlung mit UV-Licht

Adsorbens	Verfärbung in Uranylacetat-Lösung	Verfärbung in Uranylnitrat-Lösung
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	braun-braunviolett	braungrün (Schwab) -
$\text{TiO}_2\text{-P25alt}$	braunviolett-violett	-
SiO_2	dunkles braunviolett	-
ZnO	braunoliv	braungrün (Schwab) -

Die dunkel gefärbten Suspensionen von Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO in Uranylacetatlösungen standen nach der UV-Bestrahlung zwei Tage im Dunkeln. Danach war diese braunviolette Verfärbung an der bestrahlten Fläche verschwunden. Sie hatte wieder ihre gelbe Adsorptionsfarbe angenommen. Dieser Vorgang ist also im Dunkeln wieder reversibel. Die gelbe Farbe des Festkörpers war danach etwas heller als vor der Bestrahlung.

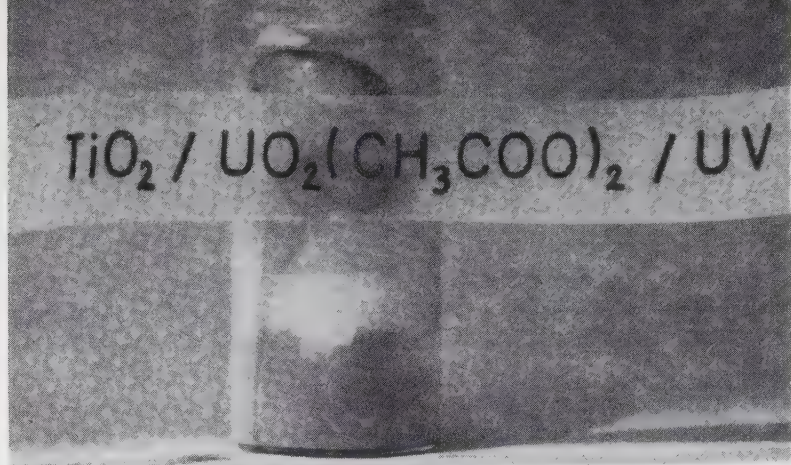


Abb. 28: TiO_2 -P25 alt in Uranylacetat nach der Bestrahlung

Diese braunviolette Substanz ist zweifellos mit den als $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bezeichneten Produkten zu vergleichen, die beim Bestrahlen von Uranylsalzen in organischen Reduktionsmitteln (77) oder von Uranylsalzen organischer Säuren entstehen (78, 79). Die Reaktionsprodukte sind violette Niederschläge mit der vermuteten Zusammensetzung $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Im Gegensatz zu Schwabs Ergebnissen tritt diese photochemische Reduktion zu $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ auch bei Aerosil (SiO_2) auf, was möglicherweise auf eine stärkere Intensität der verwendeten UV-Strahlungsquelle zurückzuführen ist.

Außerdem konnte mit Uranylnitrat keine Reaktion an ZnO und Al_2O_3 durch Bestrahlung erzielt werden.

Bei TiO_2 trat ebenfalls keine Verfärbung auf, was aber damit zusammenhängt, daß Uranylnitrat nicht an TiO_2 adsorbiert werden konnte. Diese Adsorption ist aber Voraussetzung für die nachfolgende photochemische Reaktion.

Eine weitere wichtige Erkenntnis war, daß der Festkörper während der Bestrahlung nicht durch Rühren bewegt werden

durfte. Die Verfärbung trat nur an ruhenden Feststoffteilen auf.

Quantitative Bestimmung der adsorbierten Uranylacetatmenge

Versuchsbeschreibung:

200mg TiO_2 -P25 alt wurden mit 10ml einer ungefähr 0,1m Uranylacetatlösung 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde abzentrifugiert und das Zentrifugat mit 5ml einer 3%igen Oxinacetatlösung in der Siedehitze versetzt.

Gleichfalls wurde der Uranylgehalt der Ausgangslösung ohne TiO_2 genau bestimmt.

Die Niederschläge wurden kalt filtriert und mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Die Proben trocknete man bei 105°C im Trockenschrank und wog sie anschließend aus.

a) Gehalt der eingesetzten Uranylacetatlösung (5ml)

$$(1) \quad 193\text{mg } \text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cong 0,497\text{mMol } \text{UO}_2\text{Ac}_2$$

$$(2) \quad 193\text{mg } \text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cong 0,497\text{mMol } \text{UO}_2\text{Ac}_2$$

b) Restgehalt an UO_2Ac_2 nach Adsorption an TiO_2

Aus den eingesetzten 10ml 0,1m UO_2Ac_2 -Lösung wurde ein aliquoter Teil von 5ml zur Uranylbestimmung verwendet.

$$(1) \quad 183,8\text{mg } \text{UO}_2\text{Ac}_2 \cong 0,474\text{mMol } \text{UO}_2\text{Ac}_2$$

$$(2) \quad 184,0\text{mg } \text{UO}_2\text{Ac}_2 \cong 0,474\text{mMol } \text{UO}_2\text{Ac}_2$$

c) An TiO_2 adsorbierte Menge UO_2Ac_2

Die an TiO_2 adsorbierte Menge an Uranylacetat wurde durch Subtraktion des Gehalts an UO_2Ac_2 nach dem Schütteln mit TiO_2 von dem ursprünglichen Gehalt der eingesetzten Uranylacetatlösung erhalten.

$$\text{Adsorbierte Menge} = 9,1\text{mg } \text{UO}_2\text{Ac}_2 = 0,023\text{mMol } \text{UO}_2\text{Ac}_2 / 200\text{mg } \text{TiO}_2$$

Es wurden also 115 μ Mol Uranylacetat von einem Gramm TiO_2 adsorbiert.

2.15 Photochemische Reduktionsversuche in verschiedenen organischen Substanzen

Die von C. Renz (20) angeführte Liste der organischen Stoffe, in denen TiO_2 reduziert wird, sollte erweitert und ergänzt werden.

Die Reduktionen wurden ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren durchgeführt.

Mit folgenden Substanzen trat eine dunkle Blaufärbung ein: CH_3OH , C_2H_5OH , Dioxan, Äther, $HCHO$, $HCOOH$, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , Toluol, Styrol, Aceton, Acetonitril, Glyzerin, DMF, Cyclohexan, n-Hexan, n-Butanol; wässrige Lösungen von Mannit, Weinsäure und Zitronensäure sowie Hydrazin.

Bei der Reduktion von TiO_2 in $HCOOH$ konnte kein CO_2 nachgewiesen werden.

In diesen Substanzen wurde TiO_2 sehr schwer reduziert:

Benzol: hellblaugraue Färbung des TiO_2 ; kann nur unter sorgfältigstem Luftabschluß reagieren.

Benzaldehyd: TiO_2 war nach der Reaktion weiß, mit einem kaum wahrnehmbaren bläulichen Ton.

DMSO: TiO_2 war ganz schwach grau gefärbt.

Chlorbenzol: TiO_2 ebenfalls ganz schwach grau.

Keine Blaufärbung trat bei den nachfolgenden Verbindungen auf:

CCl_4 , H_2O , Zimtaldehyd, Phenylhydrazin, Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin.

Bei p-Xylol und o-Xylol trat eine Blaufärbung deutlich auf,

aber nur an dem Teil des TiO_2 , der am Boden des Glasgefäßes festhaftete und vom Rührer nicht aufgewirbelt wurde.

Nach dem Bestrahlen waren die in p-Xylol, Anilin, Chlorbenzol und Dimethylanilin suspendierten TiO_2 -Präparate gelb gefärbt. Von diesen gelben Präparaten wurden C-Analysen angefertigt und dabei folgende Ergebnisse erzielt.

Von jedem Versuch wurden mindestens drei verschiedene Ansätze gemacht und der Kohlenstoffgehalt eines jeden Ansatzes bestimmt.

1) TiO_2 -p-Xylol unter N_2

% C	$\mu\text{Mol Xylol/g TiO}_2$
0,88	93
1,1	116
0,9	96
0,94	99
1,08	114

Der Mittelwert aus fünf Messungen beträgt $104 \mu\text{Mol p-Xylol/g TiO}_2$.

2) TiO_2 -o-Xylol unter N_2

% C	$\mu\text{Mol Xylol/g TiO}_2$
1,51	160
1,39	147
1,26	133

Der Mittelwert beträgt $147 \mu\text{Mol o-Xylol/g TiO}_2$.

3) TiO_2 -Chlorbenzol unter N_2

% C	$\mu\text{Mol Chlorbenzol/g TiO}_2$
0,88	124
1,10	156
1,14	162
1,04	147

Der Mittelwert beträgt $147\mu\text{Mol Chlorbenzol/g TiO}_2$.

4) TiO_2 -Anilin unter N_2

% C	$\mu\text{Mol Anilin/g TiO}_2$
1,01	142
1,31	185
1,77	252
2,34	-

Die Bestrahlung von TiO_2 in Anilin ergab keine reproduzierbaren Ergebnisse.

5) TiO_2 -Dimethylanilin unter N_2

% C	$\mu\text{Mol Dimethylanilin/g TiO}_2$
1,86	199
2,12	227
2,19	234
1,14	120
1,04	109
1,19	126

Mittelwert:
 $220\mu\text{Mol Dimethyl-}$
 anilin/g TiO_2

Mittelwert:
 $118\mu\text{Mol Dimethyl-}$
 anilin/g TiO_2

Bei der Bestrahlung von TiO_2 in Dimethylanilin wurden bei mehreren, gleichen Ansätzen in unkontrollierbarer Weise zwei verschiedene Ergebnisse erhalten. Dabei beträgt der Mittelwert der einen Ergebnisgruppe das Doppelte des anderen Mittelwerts. Ein einheitliches Ergebnis konnte nicht erzielt werden. Bemerkenswert dabei ist, daß auch hier die "magischen" Zahlen des TiO_2 -P25 alt von 110 und $220 \mu\text{Mol/g}$ wieder auftauchen. In einem weiteren Versuch (siehe 2.19) konnte gezeigt werden, daß bei der Bestrahlung von TiO_2 in Dimethylanilin unter N_2 Kristallviolett entsteht.

2.16. Bestrahlung von TiO_2 in Glyzerin, Mandelsäure und Mannit

Aus seinen Versuchen der Lichtreaktionen des TiO_2 in organischen Flüssigkeiten, besonders in Glyzerin, zog Renz (20) den Schluß, daß Titan infolge Reduktion als TiCl_3 (bei Anwesenheit von HCl) in Lösung geht und die Flüssigkeit lila färbt. Aus dieser lila Lösung fällte er mit Ammoniak $\text{Ti}(\text{OH})_3$ aus.

Bisher wurde aber von keinem anderen Autor eine vollständige Reduktion des TiO_2 im UV-Licht durch organische Reagenzien beobachtet oder Verbindungen des dreiwertigen Titan isoliert. Im folgenden sollte nun die Reproduzierbarkeit der Renz'schen Ergebnisse an einem anderen TiO_2 -Präparat untersucht werden, wenn auch die Reaktionsbedingungen von Renz nur sehr knapp beschrieben waren.

Versuchsdurchführung:

Zunächst wurden $0,5\text{g TiO}_2$ einmal unter Stickstoff und zum anderen unter Luft in den betreffenden organischen Reagenzien bestrahlt. Bei Glyzerin erfolgte dann außerdem noch der Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge. Die Bestrahlungszeit war jeweils 20 Stunden.

Ergebnis:

Bei der Bestrahlung von TiO_2 in reinem Glyzerin unter N_2 trat die dunkelblaugraue Reduktionsfarbe des TiO_2 auf. Bei Zusatz von 2n NaOH, 2n HCl oder konzentrierter HCl hatte sich der Festkörper in der gleichen Weise gefärbt. Die Lösung war in allen Fällen farblos. Auch eine Langzeitbestrahlung von 72 Stunden zeigte kein anderes Ergebnis. In keinem Falle konnte die von Renz beschriebene Lilafärbung der Lösung beobachtet werden. Wurden die gleichen Versuche unter Luft durchgeführt, dann war das TiO_2 wesentlich heller blau gefärbt. Auch bei einer Bestrahlung von 72h blieb das TiO_2 heller blau als unter Stickstoff. Auch hier war keine Lilafärbung der Lösung zu bemerken. Bei allen Versuchen konnte mit NH_3 kein $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ausgefällt werden.

Wurde TiO_2 in einer wässrigen Mandelsäurelösung einmal unter Luft, zum andern unter Luftausschluß (N_2) bestrahlt, so war der Festkörper im ersten Falle nicht verfärbt und im zweiten unter N_2 dunkelgraublau gefärbt. Das gleiche Ergebnis trat bei der Bestrahlung von TiO_2 in einer wässrigen Mannitlösung auf.

Die von Renz erzielten Ergebnisse konnten mit TiO_2 -P25 (alt) insofern bestätigt werden, als das weiße TiO_2 bei Bestrahlung auch durch diese organischen Substanzen reduziert wird und sich dunkelblaugrau färbt. Bei Sauerstoffzutritt wird jedoch eine Reduktion verhindert.

Die schwache Blaufärbung bei der Bestrahlung in Glyzerin an der Luft ist auf einen erschwerten Zutritt des Sauerstoffs durch die hohe Viskosität des Glyzerins zurückzuführen. Eine Reoxidation des "blauen" TiO_2 wird dadurch verlangsamt.

Eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen von Renz könnte sein, daß er frisch gefälltes oder zumindest wenig geglühtes TiO_2 verwendete, das bei der Zugabe von Säure oder Base zu

einem beträchtlichen Teil wieder in Lösung geht und dann bei der Bestrahlung reduziert wird.

2.17. Photochemische Reaktion von TiO_2 in Benzol

Nachdem es bereits starke Hinweise für das Auftreten von OH-Radikalen bei den photochemischen Oxidationsreaktionen des TiO_2 gibt (11), sollte bei der Bestrahlung von TiO_2 -Suspensionen in Benzol Phenol entstehen (80, 81). Erste Hinweise auf mehrfach hydroxylierte Benzole beschrieb Kaluza (11) anhand von Farbvergleichen mit an TiO_2 adsorbierten Diphenolen. Falls diese mehrfach hydroxylierten Benzole ebenfalls als Nebenprodukte bei der Photooxidation von Benzol entstehen, müßten sie nach dem Ablösen vom TiO_2 nachgewiesen werden können.

2.17.1. Versuchsdurchführung:

Standardansatz:

Etwa 2g TiO_2 (P25 alt) wurden in 60ml Benzol unter Sauerstoff bzw. Luft 24 Stunden bestrahlt. Da die Bestrahlung unter Sauerstoff und Luft den gleichen braunen Festkörper lieferte, wurde für die weiteren Untersuchungen nur noch unter Lufteinwirkung bestrahlt. Später wurde aus Ersparnisgründen P25 alt durch P25 neu ersetzt.

Von diesem braungelben TiO_2 wurden IR-Spektren (Abb. 29 und 30) aufgenommen.

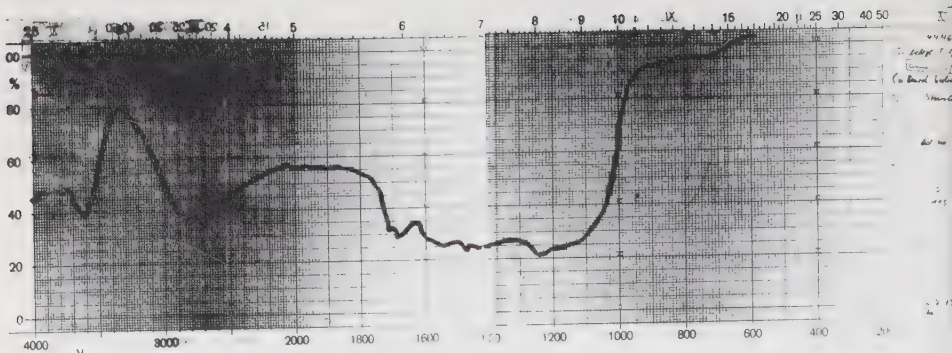


Abb. 29: TiO_2 in Benzol bestrahlt (gelbbraunes TiO_2)

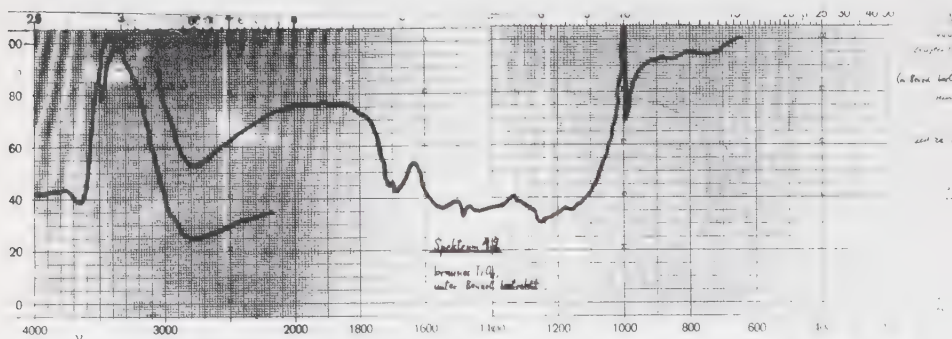


Abb. 30: Gelbbraunes TiO_2 , aufgenommen mit gedehnter Ordinate

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen von Kaluza wurde keine vollkommene Übereinstimmung mit dem Spektrum des phenolbelegten TiO_2 festgestellt.

Auch zum Literaturspektrum (11) bestehen Unterschiede. Das IR-Spektrum des braunen TiO_2 gibt daher nur einen Hinweis auf Phenol; zusätzliche Banden wie z.B. 1690cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)

und 1710cm^{-1} ($-\text{COOH}$) weisen noch auf die Bildung anderer Verbindungen hin.

2.17.2. Trennung von Phenol und Diphenolen

a) Gaschromatographie als Trennverfahren

Da die unbekannte Substanz (braungelb) vom TiO_2 abgelöst und auf Phenol, Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon hin untersucht werden sollte, mußte eine Methode zur Trennung dieser Verbindungen erarbeitet werden.

Der Trennversuch wurde in einem Fll-Gaschromatographen der Firma Perkin-Elmer mit FID und einer 100m langen Makro-Golay-Kapillarsäule durchgeführt.

Ein Gemisch von gleichen Teilen Phenol, Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon wurde mit Trimethylchlorsilan und Hexamethyldisilazan nach Firmenvorschrift (82) silyliert.

Die Trennleistung der Makro-Golay-Säule ist nicht ausreichend, um das Gemisch der silylierten Phenole zu trennen.

b) Säulenchromatographie als Trennverfahren⁺

Die unterschiedliche Affinität von Phenolen zu Polyamiden kann für Trennungen dieser Stoffe an einer Perlonsäule benutzt werden (83, 84).

Für die Trennung von Phenol, Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon ist es notwendig, die beschriebene Methode zu ändern, da die R_f -Werte dieser Stoffe nur wenig differieren. Als wesentliche Änderung wurde eine zehnfach längere Säule von 150cm Länge und 1cm innerem Durchmesser verwendet. Die Säule wurde mit in Wasser gequollenem Polyamidpulver (Woelm)

⁺ Die chromatographischen Arbeiten wurden von J. Sasse in seinem Fortgeschrittenenpraktikum (1973) ausgeführt.

gepackt.

Ein Gemisch von je 3mg der Phenole wurde in 0,5ml Äthanol gelöst, auf die Säule gegeben und einsickern gelassen. Nach dreimaligem Nachwaschen mit destilliertem Wasser wurde die Säule an das Lösungsmittelreservoir angeschlossen, das ebenfalls Wasser enthielt. Um eine ausreichende Eluationsgeschwindigkeit von 0,5ml/min zu erreichen, wurde ein Überdruck von 0,4atm auf das Lösungsmittelreservoir gegeben.

50 Fraktionen zu je 10ml wurden am Säulenausgang aufgefangen. Von jeder Fraktion wurden 0,1ml entnommen und auf einer Tüpfelplatte mit 2n NaOH und Folin-Ciocalteu'schem Phenolreagenz versetzt. Zwischen den Fraktionen 12 und 32 wurden drei Maxima der Farbintensität beobachtet. Jedoch sind die Minima nicht genügend ausgeprägt, um von befriedigender Trennung der Phenole zu sprechen. Auch eine Wiederholung des Experiments mit dem Übergang zu 50%igem Äthanol als Eluationsmittel nach Fraktion 20 brachte keine ausreichende Verbesserung des Verfahrens.

c) Dünnschichtchromatographie als Trennverfahren

Auch die Dünnschichtchromatographie eignet sich zur Auftrennung von phenolischen Stoffen (85, 86). Es ist jedoch notwendig, eine geeignete Arbeitstechnik anzuwenden, um Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin trotz geringer Unterschiede in ihren R_F -Werten zu trennen.

Gearbeitet wurde grundsätzlich mit aluminiumbeschichteten Fertigplatten von Merck.

Als bestes Laufmittel erwies sich in Vorversuchen ein Gemisch von Benzol : Methanol : Eisessig im Verhältnis 45:8:4. Die Kieselgelplatte ergab gegenüber der aluminiumoxidbeschichteten Platte bessere Trennungen. Alle weiteren Versuche wurden daher mit kieselgelbeschichteten Platten und Kammeruntersättigung durchgeführt, was längere Laufzeiten, aber schärfere

Trennung zur Folge hatte. Als gutes Anfärbereagenz erwies sich diazotiertes Benzidin (87).

Zwei Lösungen wurden angesetzt:

- (1) 5g Benzidin wurden in 14ml konz. HCl gelöst und auf 1 l mit destill. Wasser aufgefüllt.
- (2) 10%ige NaNO_2 -Lösung

Kurz vor Gebrauch mischte man gleiche Volumen der Lösungen und besprühte damit das Chromatogramm. Danach legte man die Platten wenige Minuten in den Trockenschrank (80°C), bis die Farbflecken gut erkennbar waren.

Wurde eine gesteigerte Nachweisempfindlichkeit verlangt, so wurden die Platten mit einer 1%igen Lösung von 2.6.-Dichlorchinonchlorimid in Äthanol besprüht und anschließend NH_3 -Dämpfen ausgesetzt.

Die späteren Trennungen wurden analog dem Chromatogramm (Abb. 42) durchgeführt, wobei die Lokalisierung der Flecken durch Fluoreszenzlöschung, Eigenfluoreszenz, diazotiertes Benzidin und oft zusätzlich im Parallelversuch mit 2.6.-Dichlorchinonchlorimid erfolgte.

2.17.3. Extraktion der braunen Substanz

a) Extraktion mit heißer NaOH

Der durch Bestrahlung von TiO_2 -Suspension in Benzol unter Luft gewonnene braune Festkörper wurde 12 Stunden mit heißer 2n NaOH behandelt. Das TiO_2 wurde hierbei hellbraun bis weiß; die NaOH nahm einen dunkelbraunen bis schwarzen Farbton an. Die Lösung wurde mit HCl angesäuert, was eine Aufhellung bewirkte, und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Ein genügendes Ansäuern der Lösung war erforderlich, um die braune Substanz in die Ätherphase zu überführen. Die

Ätherextrakte wurden mit der Benzolphase aus dem Bestrahlungsversuch vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der gelbe Rückstand wurde dünn-schichtchromatographisch untersucht (Abb. 41). Keiner der aufgetretenen Flecke zeigte gleiche R_f -Werte wie die Phenole und ihre charakteristischen Farbreaktionen mit diazotiertem Benzidin.

Trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche ließen sich im NaOH-Extrakt keine Phenole nachweisen (Abb. 42). Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob Phenol und Diphenole - falls im Bestrahlungsansatz gebildet - sich unzersetzt mit NaOH extrahieren lassen.

Um das zu klären, wurde ein Gemisch von gleichen Teilen der Phenole mit heißer NaOH drei Stunden lang behandelt, angesäuert und ausgeschüttelt.

Im Rückstand ließen sich bei wiederholten Versuchen keine der Ausgangssubstanzen mehr nachweisen (Abb. 43b und 44b). Brenzkatechin und Hydrochinon haben sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit zu Chinon und dann zu Huminsäuren (88) umgesetzt. Wie Phenol und Resorcin mit NaOH reagieren, ist noch ungeklärt.

b) Extraktion mit kaltem und heißem Äthanol

Da infolge der Unbeständigkeit der Phenole gegenüber NaOH-Lösung diese als Extraktionsmittel ausscheidet, wurde Äthanol auf seine Eignung hin geprüft.

Das braune TiO_2 (Abb. 29 und 30) wurde 6 Stunden mit kaltem Äthanol behandelt. Das Äthanol färbte sich braun, TiO_2 wurde hellbraun.

Die dünn-schichtchromatographische Untersuchung des Rückstandes aus Äthanol lieferte kein Ergebnis.

In weiteren Untersuchungen wurde das braune TiO_2 8 Stunden mit siedendem Äthanol extrahiert. Erhebliche Mengen - verglichen mit den Bezugssubstanzen - des braunen Rückstands aus Äthanol wurden auf die DC-Platte aufgetragen (Abb. 42, 43, 45, 46). Die zwei bis maximal fünf Flecke, die auf den Platten im UV-Licht (254nm) fluoreszierten bzw. Fluoreszenzlöschung zeigten, konnten nicht sicher als Phenole identifiziert werden. Nur in einem Falle konnte eine Spur von Phenol nachgewiesen werden (Abb. 43a).

In einem weiteren Versuch lag der Phenolnachweis nahe der Nachweisgrenze des Verfahrens (Abb. 45).

Die Bestrahlung von reinem Benzol und die Durchführung des Standardansatzes unter N_2 lieferte keine nachweisbare Substanz (Abb. 45).

Die Prüfung aller extrahierten Substanzen ergab keine Anhaltspunkte auf Bildung von Diphenyl. Diphenyl als Nebenprodukt bei der Reaktion von OH-Radikalen mit Benzol fand - wenn überhaupt - bei dieser Reaktion nur in sehr geringem Umfange statt. Aus den Dünnschichtchromatogrammen konnte der Schluß gezogen werden, daß sich die verschiedenen, an TiO_2 adsorbierten Phenole bei Bestrahlung mit UV-Licht zersetzen. Um dies nachzuvollziehen, wurden je 3mg Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin zum Standardansatz gegeben. Nach der Bestrahlung und äthanolischer Extraktion ließ sich keines der Phenole mehr nachweisen (Abb. 43b, 44a).

Wurden 50mg Phenol dem Standardansatz vor der Bestrahlung zugegeben, so ließ sich Phenol nach der Extraktion noch nachweisen (Abb. 45 und 46).

c) Extraktion mit Pyridin

Als letztes Extraktionsmittel wurde nun Pyridin gewählt, da es im Vergleich zu NaOH eine schwächere Base ist und deshalb

mit den Phenolen in schonenderer Weise reagiert. Das nach dem Standardansatz erzeugte braune TiO_2 (Abb. 30) wurde 6 Stunden mit heißem Pyridin im Soxhlet-Apparat extrahiert. Danach wurde das Pyridin im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und an Luft auskristallisiert (Abb. 31).

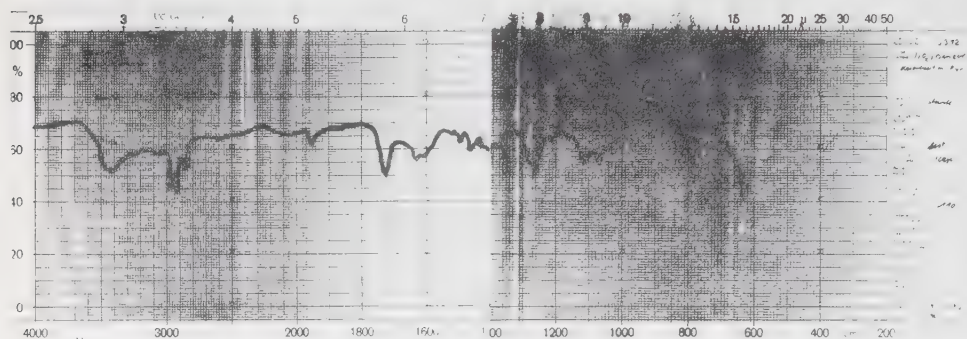


Abb. 31: IR-Spektrum des Desorbats von $\text{TiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ (in Pyridin)

Gleichfalls wurden auf diese Weise TiO_2 -Präparate, die mit Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin und Pyrogallol belegt waren, mit Pyridin extrahiert und die Desorptionsprodukte isoliert (Abb. 32 - 39).

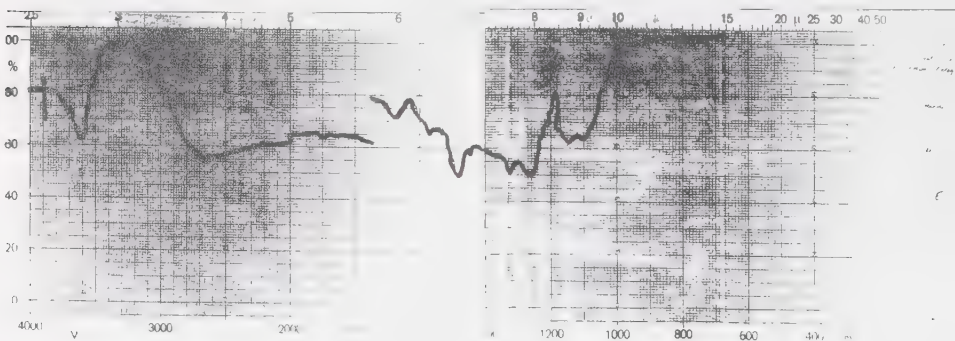


Abb. 32: TiO_2 mit Brenzkatechin belegt (Vergleich: unbelegtes TiO_2)

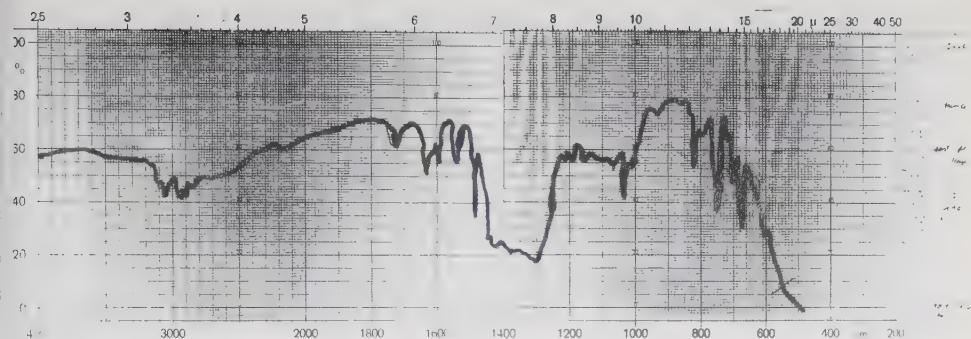


Abb. 33: Desorbat von TiO_2 -Brenzcatechin (mit Pyridin desorbiert)

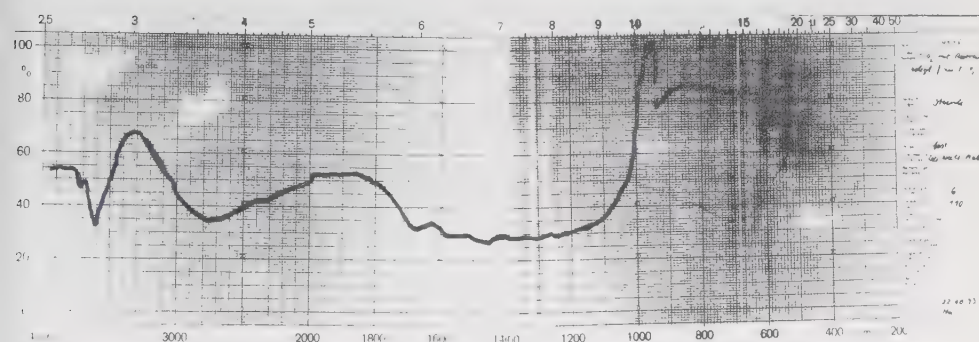


Abb. 34: TiO_2 mit Resorcin belegt (Vergleich: unbelegtes TiO_2)

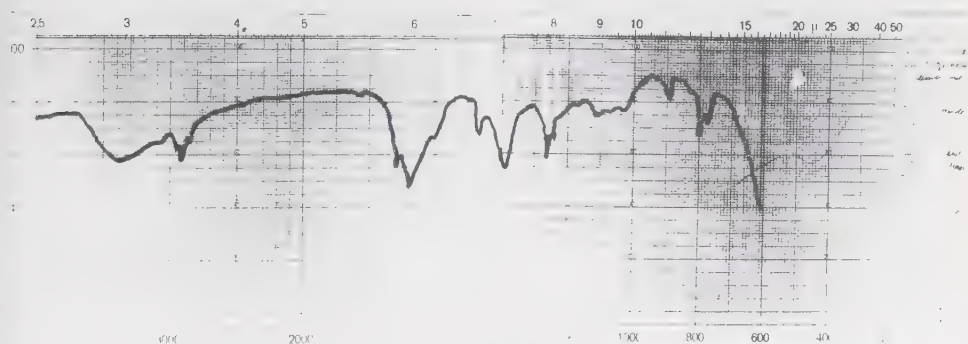


Abb. 35: Desorbat von TiO_2 -Resorcin (mit Pyridin desorbiert)

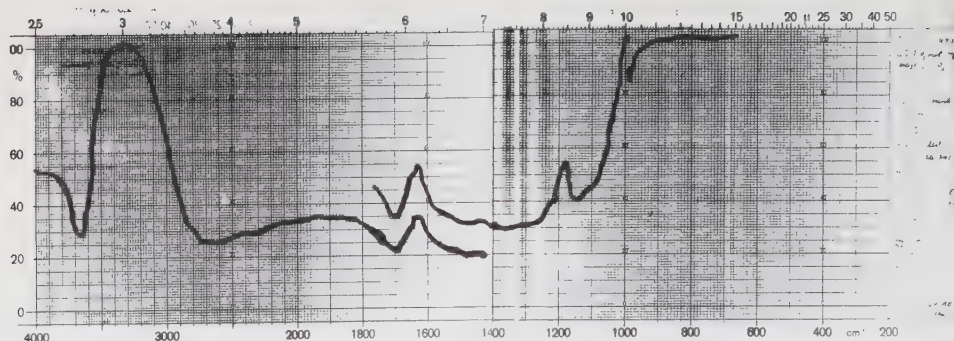


Abb.36: TiO₂ mit Hydrochinon belegt (Vergleich: unbelegtes TiO₂)

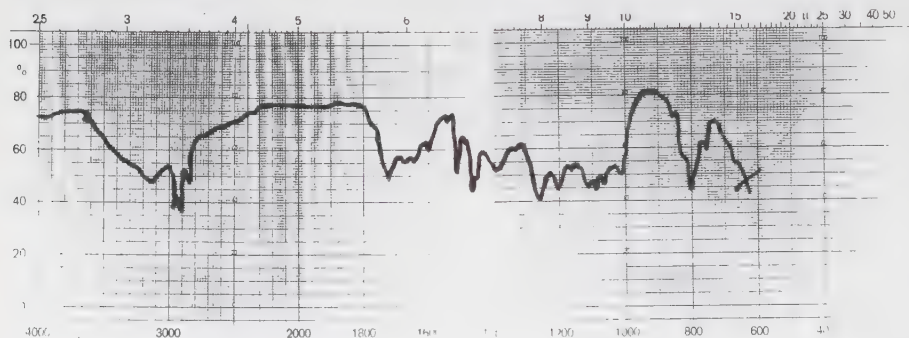


Abb.37: Desorbat von TiO₂-Hydrochinon (mit Pyridin desorb.)

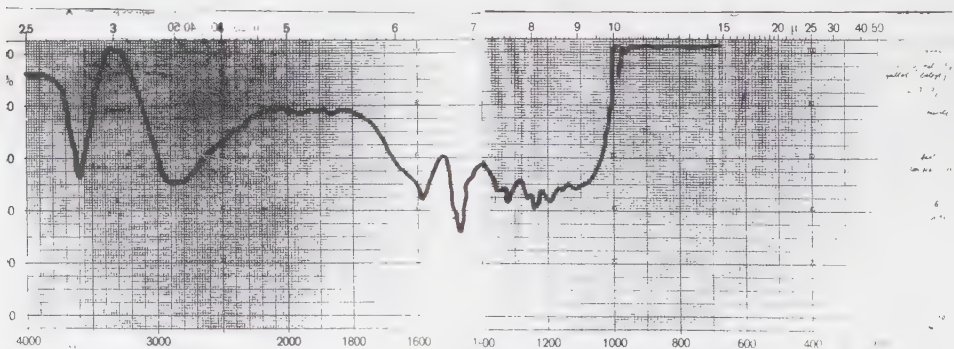


Abb.38: TiO₂ mit Pyrogallol belegt (Vergleich: unbelegtes TiO₂)



Abb.43: Dünnschichtchromatogramm des 1. Äthanol-extraktes



Abb.44: Dünnschichtchromatogramm der mit NaOH extr.u. getrockneten Phenole

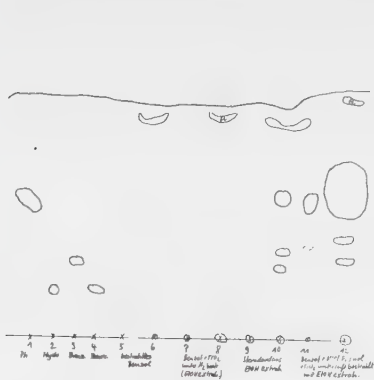


Abb.45: Dünnschichtchromatogramm des 2. Äthanol-extraktes



Abb.46: Dünnschichtchromatogramm des 3. Äthanol-extraktes

Abb. 41: Dünnschichtchromatogramm des gelben Rückstandes nach
Extraktion mit heißer NaOH

Punkt 1: Phenol

Punkt 2: Hydrochinon

Punkt 3: Brenzkatechin

Punkt 4: Resorcin

Punkte 5-7: Standardansatz mit NaOH extrahiert und in steigenden
Mengen aufgetragen

Punkte 8-10: wie 5-7 nur länger mit NaOH extrahiert

Abb. 42: Wiederholung der Extraktion mit heißer NaOH
Ansprühreagenz: z.B. Dichlorchinonchlorimid

Punkte 1-7: wie unter Abb. 41

Punkt 8: NaOH-Extrakt direkt aufgetragen

Abb. 43: Dünnschichtchromatogramm des 1. Äthanolextraktes

a) Punkte 1-4: wie Abb. 41

Punkte 5-7: Standardansatz mit Äthanol extrahiert

b) Punkt 5: Standardansatz mit Äthanol extrahiert

Punkt 6: Standardansatz + CH_3OH (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ extrahiert)

Punkt 7: Standardansatz + Phenol + Diphenole ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Extraktion)

Punkt 8: Phenol + Diphenole (mit NaOH gekocht)

Punkt 9: Phenol + Diphenole + TiO_2 (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ desorbiert)

Abb. 44: Dünnschichtchromatogramm der mit NaOH extrahierten und
getrockneten Phenole

a) Standardansatz + Phenol + Diphenole (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ extrahiert)

b) Phenol und Diphenole mit NaOH gekocht, angesäuert und getrocknet

Abb. 45: Dünnschichtchromatogramm des 2. Äthanolextraktes

Punkte 1-4: wie Abb. 41

Punkte 5-6: bestrahltes Benzol

Punkte 7-8: Benzol und TiO_2 unter N_2 bestrahlt (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ extr.)

Punkte 9-10: Standardansatz (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ extrahiert)

Punkte 11-12: Benzol und viel Phenol und TiO_2 unter Luft bestrahlt
($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ extrahiert)

Abb. 46: Dünnschichtchromatogramm des 3. Äthanolextraktes

Punkte wie Abb. 45

Abb. 47: Dünnschichtchromatogramm des Pyridinextraktes
Laufmittel: Benzol:Methanol:Eisessig = 45:8:4

Punkt 1: Brenzkatechindesorbat

Punkt 2: Resorcin-desorbat

Punkt 3: Hydrochinon-desorbat

Punkt 4: Pyrogallol-desorbat

Punkt 5: Desorbat des Standardansatzes

Punkt 6: Brenzkatechin

Punkt 7: Resorcin

Punkt 8: Hydrochinon

Punkt 9: Pyrogallol

Punkt 10: Phenol

Punkt 11: Diphenyl

Abb. 48: Dünnschichtchromatogramm des Pyridinextraktes
Laufmittel: CCl_4

Punkte wie bei Abb. 47

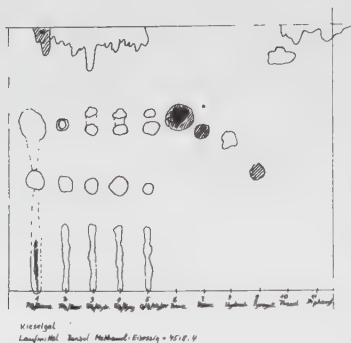


Abb. 47: Dünnschichtchromatogramm des Pyridin-extraktes (polares Laufmittelgemisch)

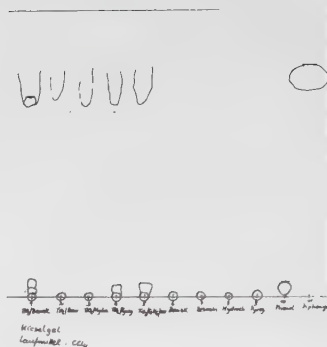


Abb. 48: Dünnschichtchromatogramm des Pyridin-extraktes (unpolares Laufmittel: CCl_4)

Sämtliche Desorptionsprodukte wurden nun neben den entsprechenden Phenolen und Diphenyl auf eine Kieselgelplatte aufgetragen. Als Laufmittel diente zum einen das Gemisch Benzol : Methanol : Eisessig 45:8:4 und zum andern reines Chloroform (Abb. 47 und 48).

Aus Abbildung 47 kann man ersehen, daß die adsorbierten Phenole und Diphenole sowie Pyrogallol die gleichen Desorptionsprodukte ergeben, wie sie auch bei der Extraktion des braunen TiO_2 gefunden wurden. Die Lage der Flecken war bei allen Desorptionsversuchen ungefähr gleich. Es kann nun mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, daß bei der Bestrahlung - zumindest intermediär - auch Diphenole, möglicherweise sogar Triphenole entstehen, jedoch in sehr geringen Mengen.

Die Desorptionsprodukte nach Belegung mit Phenolen unterscheiden sich von den eingesetzten Phenolen. Die Phenole werden am TiO_2 entweder unter dem Einfluß der UV-Strahlung oder bei der Desorption zersetzt.

Das auf die DC-Platte aufgetragene Diphenyl wanderte mit der Lösungsmittelfront (Abb. 47). Bei den desorbierten Substanzen trat ebenfalls ein großer verwaschener Fleck an der Lösungsmittelfront auf.

Um nun auch auf Diphenyl zu prüfen, wurden auf eine zweite Kieselgelplatte (Abb. 48) die gleichen Substanzen aufgetragen wie auf der Dünnschichtplatte (Abb. 47); als Laufmittel diente jedoch Chloroform. Dabei blieben die Phenole und ihre polaren Desorptionsprodukte auf den Startpunkten sitzen. Der Diphenylpunkt erschien bei einem $R_f = 0,81$. In diesem Bereich besaßen auch die sämtlichen Desorptionsprodukte äußerst breite, verwaschene Flecken, die auf Diphenyl hinweisen könnten. Jedoch mit Sicherheit kann man das Entstehen von Diphenyl nicht belegen.

2.17.4. Reversibilität der Sorption und Reaktion von Phenolen an TiO_2

Zwei Interpretationsmöglichkeiten bieten sich zur Erklärung der zuletzt beschriebenen Experimente an:

- 1) Die sorbierten Phenole wurden während der Bestrahlung verändert.
- 2) Es ist nicht möglich, sie mit NaOH, Äthanol oder Pyridin unzersetzt zu extrahieren.

Zur Klärung dieser Frage wurde ein Gemisch von je 3mg der Phenole in Benzol gelöst und TiO_2 zugegeben. Das TiO_2 färbte sich sofort braun. Der Festkörper wurde abfiltriert und gründlich mit Benzol gewaschen. Dann wurde das braune TiO_2 mit siedendem Äthanol extrahiert. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rückstandes aus Äthanol ergab, daß Phenol und Resorcin abgelöst werden, während Brenzkatechin und Hydrochinon sorbiert bleiben.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß sich sorbierte

Phenole am TiO_2 selbst verändern.

Wurde in eine wässrige oder benzolische Lösung Resorcin, Hydrochinon oder Brenzkatechin TiO_2 gegeben, so färbte sich das TiO_2 sofort beige (bei Pyrogallol hellbraun). Nach dem Abfiltrieren und Trocknen war das TiO_2 bei Resorcin braun-oliv, bei Brenzkatechin dunkelbraun, bei Hydrochinon violett-braun und bei Pyrogallol schwarzbraun gefärbt. Dies scheint auf eine Reaktion der Phenole am TiO_2 - möglicherweise unter Sauerstoffeinfluß - zu deuten. Von diesen belegten Präparaten wurden IR-Spektren aufgenommen (im Vergleichsstrahlengang befand sich unbelegtes TiO_2), woraus aber auch keine Schlüsse über die Veränderungen der adsorbierten Spezies gezogen werden konnten (Abb. 32, 34, 36, 38).

2.18. Bestrahlung von TiO_2 in Anilin und Dimethylanilin unter Stickstoff

Wie bereits in Kapitel 2.15. beschrieben, reagiert TiO_2 -P25 alt durch UV-Bestrahlung mit Anilin bzw. Dimethylanilin unter Gelbfärbung. Der abfiltrierte, mit Benzol gewaschene und an Luft getrocknete Festkörper wurde für die Kohlenstoffanalyse mehrere Tage in Präparategläschen aufbewahrt. Dabei veränderte sich die Farbe der TiO_2 -Präparate.

Die in Anilin bestrahlten TiO_2 -Proben wurden graugelb und die in Dimethylanilin bestrahlten färbten sich blaugrau. Während die in Anilin bestrahlten Proben ihre graugelbe Farbe auch nach 14 Tagen beibehielten, wurden die in Dimethylanilin bestrahlten Proben immer dunkler blau. Am Ende hatten sie eine dunkelblauviolette Farbe angenommen. Daraufhin unternommene weitere Versuche führten zu dem gleichen Ergebnis.

Diese violette Farbe verschwand, wenn etwas 2n NaOH zu diesem TiO_2 -Präparat gegeben wurde. Das TiO_2 blieb als

graues Pulver zurück.

In einem weiteren Versuch wurde der abfiltrierte und trockene Festkörper, der wiederum nach eineinhalb Wochen diese dunkelviolette Farbe angenommen hatte, mit Acetonitril versetzt. Diesmal wurde der violette Farbstoff von Acetonitril vom TiO_2 heruntergelöst. Die Lösung war danach blauviolett, das TiO_2 wiederum grau gefärbt.

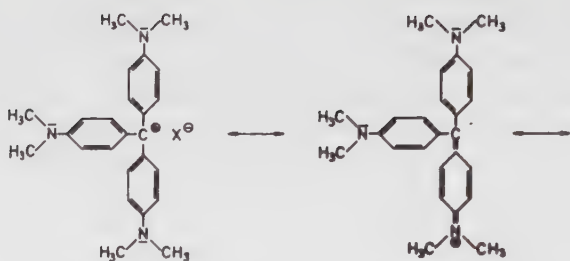
Beim Bestrahlen von TiO_2 in Dimethylanilin unter Zugabe einer kleinen Menge Methanol wurde das TiO_2 blaugrau. Nach dem Trocknen wurde das Präparat beim Stehen an Luft wieder bläulich, aber bei weitem nicht so schnell und so intensiv wie ohne Methanolzusatz.

2.19. Untersuchung des violetten Farbstoffes bei bestrahltem TiO_2 in Dimethylanilin

Der im vorigen Kapitel dargestellte violette Farbstoff wurde mit Acetonitril vom TiO_2 heruntergelöst. Diese Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei ein dunkelvioletter Rückstand isoliert werden konnte.

1) Chemischer Nachweis

Ein Teil des Rückstandes wurde in wenig H_2O gelöst und mit wenig sehr stark verdünnter Salzsäure leicht erwärmt. Die violette Lösung veränderte ihre Farbe nach schwach grün. Wurde dazu noch mehr HCl gegeben, so entfärbte sich die Lösung ganz. Dieses Phänomen tritt bei dem Triphenylmethanfarbstoff Kristallviolett auf.



Kristallviolett

Dieser Triphenylmethanfarbstoff kann in mehreren mesomeren Grenzstrukturformeln beschrieben werden. Dabei kann sich auch der Stickstoff der Dimethylaminogruppen mit seinem Elektronenpaar an dieser Mesomerie beteiligen und die positive Ladung übernehmen. Wichtig dabei ist, daß das Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Mesomerie frei zur Verfügung steht.

Wird es jedoch durch Anlagerung eines Protons blockiert, fällt diese Dimethylaminogruppe für die Mesomerie aus. Es tritt bei der Mesomerie der gleiche Effekt auf, als wäre diese Dimethylaminogruppe überhaupt nicht vorhanden (89).

Aus diesem Grund schlägt die Farbe bei Zugabe von geringen Mengen an HCl in grün um (analog der Färbung des Malachitgrüns mit zwei Dimethylaminogruppen).

In stärker acidem Medium werden alle Dimethylaminogruppen protoniert; es sind dann alle chromophoren Gruppen blockiert, was sich in der Entfärbung der Lösung zeigte.

Zur weiteren Identifikation dieses violetten Farbstoffes als Kristallviolett wurden ein IR-Spektrum sowie ein UV-Spektrum angefertigt und mit den entsprechenden Spektren von Kristallviolett verglichen. Ferner wurden dünn-schichtchromatogra-

phische Vergleiche angestellt.

2) IR-Spektrum

Auch hier konnten große Übereinstimmungen mit Kristallviolett festgestellt werden; die wichtigsten Banden hatten die gleiche Lage wie bei Kristallviolett. Zusätzliche Peaks stammen anscheinend von Verunreinigungen.

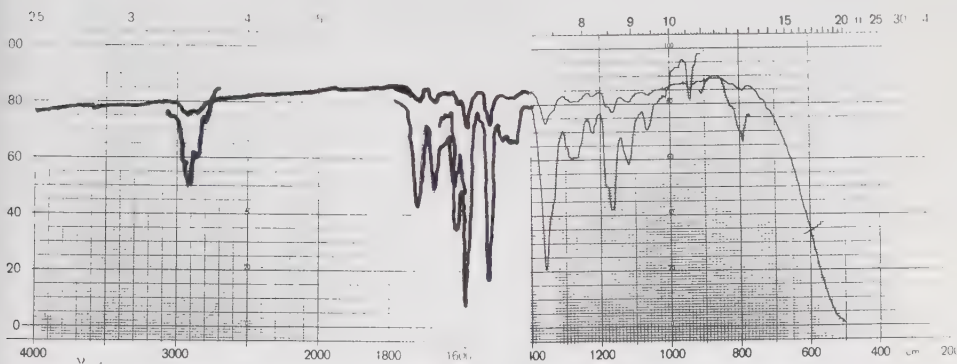


Abb. 40: IR-Spektrum des violetten Farbstoffes nach Desorption von TiO_2 (Ordinate gedehnt)

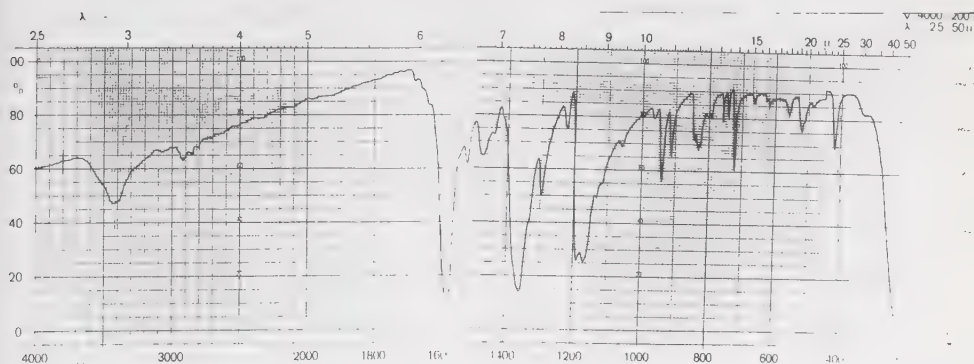


Abb. 40a: IR-Spektrum von Kristallviolett

3) UV-Spektrum

violetter Farbstoff	Kristallviolett
Maxima 590nm	590nm
553nm	530nm
303,4nm	304,6nm
264nm	250,6nm

Hier traten neben Übereinstimmungen auch kleine Abweichungen in der Lage der Maxima auf, was möglicherweise auf die Verunreinigungen durch andere entstandene Substanzen zurückzuführen ist.

4) Dünnschichtchromatogramm

Als Vergleich wurde nun Kristallviolett auf TiO_2 adsorbiert, daraufhin mit Acetonitril desorbiert und auf die DC-Platte aufgetragen. Es wurde eine Kieselgel G-Platte (Merck) verwendet. Das Laufmittel war ein Gemisch von n-Butanol: Äthanol : H_2O = 90:10:10 (90).

- (1) Kristallviolett: $R_{f1} = 0,361$
 $R_{f2} = 0,154$ (ganz schwacher Fleck)

- (2) Desorbat der bestrahlten Probe: $R_{f1} = 0,703$
 $R_{f2} = 0,386$
 $R_{f3} = 0,297$
 $R_{f4} = 0,173$

- (3) Desorbat des desorbierten
Kristallviolett: $R_{f1} = 0,703$
 $R_{f2} = 0,386$
 $R_{f3} = 0,272$
 $R_{f4} = 0,163$

Aus dem Vergleich der R_f -Werte der Desorbate der unbestrahlten sowie der durch Bestrahlung entstandenen Farbstoffe kann ziemlich sicher behauptet werden, daß bei der Bestrahlung

von TiO_2 in Dimethylanilin unter Stickstoff Kristallviolett entstanden ist.

2.20. Bestrahlung von TiO_2 in Anilin und Dimethylanilin an Luft - Untersuchung der Reaktionsprodukte

Der Farbstoff Buttergelb (= Dimethylaminoazobenzol), gelöst in Benzol, wird bei der Belichtung in Gegenwart von TiO_2 zu 4,4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol oxidiert (13). Hier sollte nun versucht werden, aus noch einfacheren Bauteilen wie Anilin bzw. Dimethylanilin bei der Bestrahlung in Anwesenheit von TiO_2 größere Moleküle wie Buttergelb oder gar das daraus durch Oxidation entstandene Azoxybenzol zu erhalten.

Versuchsbeschreibung:

Titandioxid wurde in Anilin bzw. Dimethylanilin unter Luft über Nacht bestrahlt, dann abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet.

Das in Anilin bestrahlte TiO_2 zeigte danach eine rötliche Farbe. Dieser Farbstoff wurde in der Soxhletapparatur mit heißem Acetonitril vom TiO_2 desorbiert. Das Acetonitril hatte danach eine gelbe Farbe angenommen.

Dagegen zeigte das in Dimethylanilin bestrahlte TiO_2 eine blaugraue Farbe. Nach der Desorption war das Acetonitril schwach bläulich gefärbt.

Beide Desorbatlösungen wurden im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand auf eine Kieselgelplatte aufgetragen. Als Laufmittel diente zum einen Benzol, zum andern ein Gemisch aus n-Butanol : Äthanol : H_2O = 90:10:10 (86).

Zum Vergleich wurden einige Farbstoffe aufgetragen sowie das 4,4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol.

(1) Laufmittel: n-Butanol : Äthanol : H₂O = 90:10:10

- | | |
|---|---|
| 1) TiO ₂ in Anilin bestrahlt | R _f = 0,964 |
| 2) TiO ₂ in Dimethylanilin bestrahlt | R _{f1} = 0,964
R _{f2} = 0,803 |
| 3) Kristallviolett | R _{f1} = 0,509
R _{f2} = 0,419
R _{f3} = 0,169 |
| 4) Methylrot | R _f = 0,723 |
| 5) Buttergelb | R _f = 0,919 |
| 6) Azoxyfarbstoff | bleibt am Startpunkt sitzen |

(2) Laufmittel: Benzol

- | | |
|---|--|
| 1) TiO ₂ in Anilin bestrahlt | R _{f1} = 0,916
R _{f2} = 0,843
R _{f3} = 0,583
R _{f4} = 0,139 |
| 2) TiO ₂ in Dimethylanilin bestrahlt | R _{f1} = 0,842
R _{f2} = 0,583
R _{f3} = 0,157
R _{f4} = 0,125 |
| 3) Kristallviolett | bleibt am Startpunkt sitzen. |
| 4) Methylrot | bleibt am Startpunkt sitzen |
| 5) Buttergelb | R _f = 0,704 |
| 6) Azoxyfarbstoffe | R _f = 0,870 |

Durch Bestrahlung von TiO₂ in Dimethylanilin oder Anilin an Luft konnte keiner der vermuteten Farbstoffe erhalten werden. Der Festkörper färbte sich zwar im Falle des Anilins rötlich und in Dimethylanilin schwach blaugrau, aber genauere Identifizierung konnte auf Grund der äußerst geringen Mengen nicht erzielt werden. Anhand der Dünnschichtchromatogramme konnte

auch keine Ähnlichkeit mit den als Vergleichssubstanzen aufgetragenen Farbstoffen festgestellt werden. Die rötliche Färbung bei Verwendung von Anilin läßt allerdings vermuten, daß in geringer Menge das dem Kristallviolett analoge Para-fuchsin entstand.

2.21. Bestrahlung von TiO_2 in chlorhaltigen, organischen Substanzen - Qualitativer Chloridnachweis

Radikale und Elektronen im Leitfähigkeitsband des TiO_2 sollten in der Lage sein, Chlorid aus den chlorhaltigen organischen Verbindungen freizusetzen. Radiolyseversuche von Köstner und Asmus (91) haben gezeigt, daß durch freie Elektronen, die durch Einstrahlen von Licht erzeugt wurden, Tetrachlor-kohlenstoff in CCl_3 -Radikale sowie Chloridionen zersetzt wird. Gleichfalls konnte Kaluza (11) aus Tetranitromethan bei Bestrahlung von TiO_2 Nitroform nach $\text{e} + \text{C}(\text{NO}_2)_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}(\text{NO}_2)_3 + \text{NO}_2$ freisetzen. Auch diese Reaktion wird mit den bei der Bestrahlung von TiO_2 ins Leitfähigkeitsband gehobenen Elektronen erklärt. Versuche mit verschiedenen organischen Verbindungen wurden am TiO_2 unter Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt.

Versuchsbeschreibung:

TiO_2 wurde in verschiedenen organischen Chloriden suspendiert und zum einen unter Luft, zum andern unter Stickstoff vier Stunden bestrahlt. Dann wurde abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit HNO_3 mit AgNO_3 auf Chlorid geprüft. Die organische Flüssigkeit wurde ebenfalls mit NaOH ausgeschüttelt. Auch wurde die wässrige Phase mit AgNO_3 auf Chlorid geprüft.

Tabelle 41: Bestrahlung unter Stickstoff

org. Substanz	Chlorid auf TiO_2	Chlorid in der org. Substanz
CH_2Cl_2	+	-
CHCl_3	+	-
CCl_4	+	-
 Cl	-	-
H_2N  Cl	+	-
H_2N  Cl	+	-
ClCH_2COOH	+	Chlorid befand sich in der wässrigen Lösung
$\text{Cl}_3\text{C-COOH}/\text{H}_2\text{O}$	+	

Bei Blindversuchen ohne TiO_2 ließ sich praktisch kaum Chlorid nachweisen, ebenfalls bei Bestrahlung von TiO_2 in H_2O .

Tabelle 42: Bestrahlung unter Luft

org. Substanz	Chlorid auf TiO_2	Chlorid in der org. Substanz
CH_2Cl_2	+	-
CHCl_3	+	-
CCl_4	+	-
 Cl	-	-
H_2N  Cl	+	-
H_2N  Cl	+	-
ClCH_2COOH	+	Chlorid befand sich in der wässrigen Lösung
$\text{CCl}_3\text{-COOH}/\text{H}_2\text{O}$	+	

Die Blindproben verhielten sich wie bei Bestrahlung unter Stickstoff beschrieben.

Die unter Stickstoff bestrahlten Proben verhielten sich mit einer Ausnahme wie die unter Luft bestrahlten. Einzig 2.4.-Dinitrochlorbenzol zeigte beim Bestrahlen an Luft starke Chloridbildung, während unter Stickstoff kein freigesetztes Chlorid gefunden werden konnte.

Der Mechanismus könnte analog dem von Köstner und Asmus beschrieben sein: $e_{aq}^- + \cdot CCl_4 \rightarrow \cdot CCl_3 + Cl^-$ (schnell). Somit wäre ein quantitativer Nachweis für die im Leitfähigkeitsband des TiO_2 befindlichen Elektronen gegeben.

2.22. Quantitative Bestimmung der Chloridmenge bei der Bestrahlung von TiO_2 in Chloressigsäurelösungen

Spaltungsversuche (92) von Monochloressigsäure bei einer Wellenlänge von 253,6nm waren der Anlaß, die Spaltung der Chloressigsäure auch am TiO_2 mit einer Wellenlänge von 366nm zu versuchen. Rudberg hatte gefunden, daß beim Bestrahlen der Monochloressigsäurelösung (ohne TiO_2) auch nach mehreren Stunden keine Spaltung mit Licht der Wellenlänge 360nm zu erzielen sei. In Vorversuchen konnte ich dagegen feststellen, daß bei Anwesenheit von TiO_2 durch UV-Licht (366nm) Chlorid aus der Monochloressigsäure freigesetzt wurde. Das bei der Reaktion freigesetzte Chlorid sollte nun quantitativ bestimmt werden. Aus Monochloressigsäure entstehende Reaktionspunkte wurden massenspektrometrisch untersucht.

Alle Bestrahlungsversuche wurden in Glasgefäßen durchgeführt. Dies gewährleistete eine Absorption von möglicherweise auftretendem Licht mit der Wellenlänge $< 300nm$.

Versuchsbeschreibung:

200mg TiO_2 -P25 alt wurden in 50ml 0,1n Monochloridessigsäure-

Lösung unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Die Bestrahlung wurde zum einen unter N_2 , zum andern unter Luft durchgeführt. Die Zeit der Bestrahlung erstreckte sich von 1 bis 72 Stunden. Danach wurde das TiO_2 abzentrifugiert und die klare Lösung mit 2n HNO_3 angesäuert. Das entstandene Chlorid wurde mit 0,1n $AgNO_3$ potentiometrisch titriert.

1) Bestrahlung unter N_2

Bei Blindversuchen ohne TiO_2 konnte nach 2-, 6- bzw. 17-stündiger Bestrahlung kein Chlorid gefunden werden. HCl wird auch praktisch nicht an TiO_2 adsorbiert, im Gegensatz zu H_3PO_4 und H_2SO_4 .

Die Ergebnisse von fünf verschiedenen parallel durchgeführten Versuchsreihen finden sich in den Tabellen 43, 44, 45 und 46.

Tabelle 43: Bei der Bestrahlung entstandenes Chlorid in $\mu Val Cl^-/g TiO_2$

Bestrahlungs- zeit h	Ansatz Nr.					Mittelwert
	1	2	3	4	5	
1	20	19	20	20	20	20
2	30	40	30	40	30	34
3	35	40	45	40	35	38
4	55	50	60	50	55	54
6	80	70	70	90	70	76
8	90	90	100	100	90	94
10	90	90	100	100	110	98
12	100	100	110	105	100	103
14	110	110	100	100	110	106
17	110	100	110	100	110	106
20	115	110	110	110	110	111
72	112	114	-	-	-	113

Dimension: $\mu Val Cl^-/g TiO_2$

Es entstehen maximal $113 \mu\text{Val}$ Chlorid/g TiO_2 . Dieser Wert wird bereits annähernd nach 12 Stunden Bestrahlung erreicht.

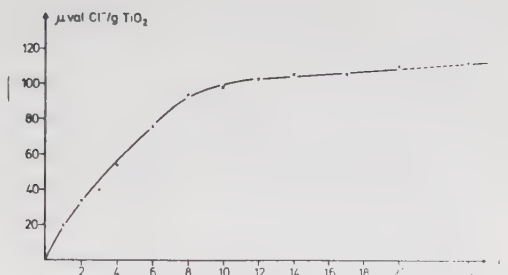


Abb. 49: Entstandene Chloridmenge bei Bestrahlung von TiO_2 in Chloressigsäure unter Stickstoff

2) Bestrahlung an Luft

In vorherigen Versuchen wurde festgestellt, daß bei der Bestrahlung an Luft bereits bei den Blindproben ohne TiO_2 -Zusatz Chlorid entsteht.

Tabelle 44: Blindprobe ohne TiO_2 -Zusatz

Bestrahlungszeit h	Ansatz Nr.				Mittelwert
	1	2	3	4	
2	3	4	5	3	4
4	6	8	7	6	7
6	19	19	19	29	22
8	29	19	29	19	24
10	26	26	26	26	26
12	27	29	27	29	28
14	26	36	26	36	30
17	33	33	39	29	32
20	29	39	39	29	33
24	29	29	39	39	34
33	29	39	29	39	34
48	39	39	39	39	39
72	79	79	59	79	74

Dimension: $\mu\text{Val Cl}^-$

Tabelle 45: Probe mit TiO_2 (1. Versuchsreihe)

Bestrahlungs- zeit h	Ansatz Nr.					Mittelwert
	1	2	3	4	5	
2	70	70	60	50	60	62
4	130	120	120	130	120	124
6	290	300	310	290	300	298
8	390	380	360	360	380	374
17	410	400	400	410	410	406
20	400	390	410	420	400	404

Dimension: $\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$

Die Chloridmenge, die allein durch TiO_2 erzeugt wurde, läßt sich aus der Differenz der Mittelwerte der TiO_2 -Probe und der Blindprobe errechnen.

Bestrahlungszeit h	2	4	6	8	17	20
$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$	58	117	276	350	374	371

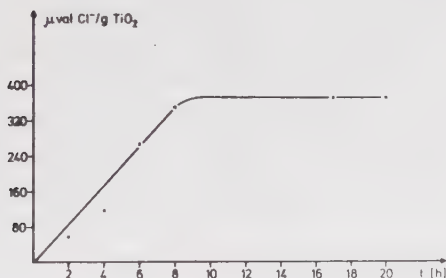


Abb. 50: Abhängigkeit der entstandenen Chloridmenge von der Bestrahlungszeit (1. Versuchsreihe)

Anhand der erzielten Ergebnisse könnte man zu dem Schluß gelangen, daß die Chloridbildung einem Sättigungspunkt zustrebt. In einem zweiten Versuch wurde nun weit über 20 Stunden hinaus bestrahlt, um diese Frage zu klären.

Tabelle 46: Probe mit TiO_2 (2. Versuchsreihe)

Bestrahlungs- zeit h	Ansatz Nr.					Mittelwert
	1	2	3	4	5	
2	56	66	70	56	70	64
4	129	139	129	139	135	134
6	299	309	299	309	306	304
8	366	359	369	369	369	367
10	370	382	380	372	375	376
12	379	369	379	379	379	377
14	396	386	396	389	396	392
17	410	409	410	410	408	410
20	419	429	429	429	419	425
24	446	456	439	429	456	445
33	599	589	599	589	599	595
48	825	829	819	819	829	824
72	996	976	1160	1165	1145	1089

Dimension: $\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$

Die von TiO_2 allein umgesetzte Menge an Chlorid beträgt:

Bestrahlungs- zeit h	2	4	6	8	10	12	14	17	20	24	33	48	72
$\mu\text{Val Cl}^-/g \text{TiO}_2$	60	127	282	343	350	349	362	378	392	411	561	781	1015

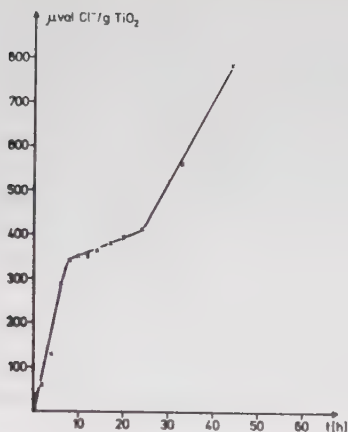


Abb. 51: Abhängigkeit der entstandenen Chloridmenge von der Bestrahlungszeit (2. Versuchsreihe)

Aus den graphischen Darstellungen kann entnommen werden, daß die Chloridbildung unter Luftausschluß einem Endwert von $113 \mu\text{mol Cl}^-/\text{g TiO}_2$ zustrebt. Wird dagegen bei Luftzutritt bestrahlt, so kann die Chloressigsäure in unbegrenzter Menge unter Chloridbildung zerstört werden. Der Knick in der Kurve bei Bestrahlung unter Luft kann nicht erklärt werden, ist aber durch viele Versuche in diesem Teil der Kurve reproduzierbar nachgeprüft worden.

2.22.1. Massenspektrometrische Bestimmung der Reaktionsprodukte nach der Bestrahlung

Wenn nun Chloressigsäure mit Elektronen aus der Oberfläche unter Chloridbildung reagiert, müßten außerdem primär $\cdot\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Radikale entstehen, die in Folgereaktionen weiter reagieren können. Diese Folgeprodukte sollten nun massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Dazu wurden die nach der Bestrahlung erhaltenen Lösungen eingeeengt und massenspektrometrisch⁺ untersucht.

Bei den unter Stickstoff bestrahlten Proben konnte neben HCl Glykolsäure (Massenzahl 75) sowie wahrscheinlicherweise Bernsteinsäure (Massenzahl 116) nachgewiesen werden, die sich folgendermaßen zu bilden vermögen.



Bei den unter Luft bestrahlten Proben hatten sich wesentlich höhermolekulare Verbindungen gebildet, die aber anhand des Massenspektrums nicht identifiziert werden konnten.

2.22.2. Bestrahlung mit Glas- und Flüssigkeitsfilter

Es wurde nun versucht, mit Hilfe eines Flüssigkeitsfilters und eines Ultraviolettglasfilters, die für die Wellenlänge 366nm eine maximale Durchlässigkeit besitzen, die Strahlung ab 300nm sowie ab 400nm weitgehend zu absorbieren.

Das Flüssigkeitsfilter hatte eine Schichtdicke von 1cm. Darin befand sich eine 20%ige CuSO₄-Lösung, die bei 300nm nur noch eine Durchlässigkeit von 13% besitzt. Der Glasfilter wurde aus zwei 25cm x 25cm Fensterglasscheiben zusammengesetzt. Als Rahmen dienten Vierkant-Glasstäbe mit 1cm Dicke. Die Teile wurden zuerst mit Uhu-Zweikomponentenkleber und später mit Pattex zusammengefügt. Jedoch verursachte die Hitze der UV-Lampe sowie die CuSO₄-Lösung immer wieder undichte Stellen an den Klebestellen.

Beim Glasfilter handelte es sich um ein Filterglas (0,25cm) UG 1 der Fa. Schott. Die Durchlässigkeit dieses Filters ist in folgender Darstellung für verschiedene Wellenlängen angegeben.

⁺Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Varian CH7 von Dr.H.Bachhuber im Anorg.Chem.Institut durchgeführt.

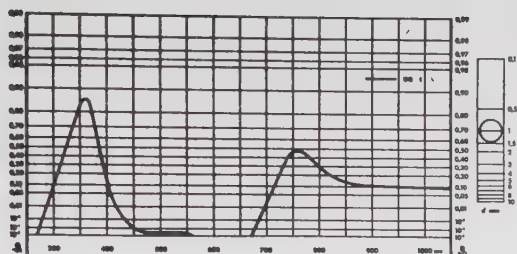


Abb. 52: Durchlässigkeit des Glasfilters UG 1 bei verschiedenen Wellenlängen

Diese beiden Filter wurden zwischen Bestrahlungsquelle und Reaktionsgefäß gebracht. Die übrige Anordnung des Versuches war wie in den vorhergehenden Versuchsreihen gleich geblieben.

a) Probe mit TiO_2 unter Luft

Bestrahlungszeit h	$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$				Mittelwert
	1	2	3	4	
6	107	107	117	117	112
8	126	116	116	121	121

b) Blindprobe ohne TiO_2 unter Luft

Bestrahlungszeit h	$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$				Mittelwert
	1	2	3	4	
6	26	26	26	16	24
8	36	36	36	26	34

Die durch TiO_2 allein gebildete Menge an Chlorid betrug nach 6 Stunden 88 $\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$ und nach 8 Stunden 87 $\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$. Diese Werte liegen deutlich unter den Werten der Proben, die ohne Filter bestrahlt wurden, was teilweise auf Absorption der Strahlung in den beiden Filtern zurückgeführt werden kann. Nachdem sich aber auch hier Chlorid gebildet hat, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß TiO_2 an der Chloridbildung direkt beteiligt ist. Es wurde durch diesen Versuch ausgeschlossen, daß durch eine Strahlung $< 300\text{nm}$ direkt aus Chloressigsäure Chlorid erzeugt wird.

c) Probe mit TiO_2 unter N_2

Bestrahlungszeit h	$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$				Mittelwert
	1	2	3	4	
6	81	71	81	76	78
8	86	86	96	90	89

Bei der Bestrahlung unter Stickstoff wurden die gleichen Ergebnisse mit Filter erzielt wie ohne Filter.

2.23. Bestrahlung von TiO_2 in Chloressigsäure bei verschiedenen Temperaturen

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie dieser photochemischen Reaktion wurde die vorher verwendete Reaktionsanordnung in einen Thermostaten gebracht und bei zwei verschiedenen Temperaturen (25°C und 50°C) bestrahlt.

Wird bei höherer Temperatur mehr Chlorid gebildet, so kann aus der Differenz der gebildeten Chloridmengen bei höherer und niedriger Temperatur die Aktivierungsenergie berechnet werden.

Als Strahlungsquelle diente eine UV-Tauchlampe (TQ 150Z2).
Es wurde sowohl unter Luft wie unter Stickstoff bestrahlt.

- 1) Bestrahlung von TiO_2 in Monochloressigsäurelösung
unter N_2

Bestrahlungszeit: 4 Stunden

Temperatur	$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$				Mittelwert
	1	2	3	4	
25°C	59	59	69	59	62
50°C	64	61	69	59	63

Bei Bestrahlung unter Stickstoff wurde bei der höheren Temperatur nicht mehr Chlorid gebildet als bei 25°C.

- 2) Bestrahlung von TiO_2 in Monochloressigsäure unter
Luft

- a) Bestrahlungszeit: 4 Stunden

Blindprobe ohne TiO_2

Temperatur	$\mu\text{Val Chlorid}$				Mittelwert
	1	2	3	4	
25°C	49	59	39	49	49
50°C	49	48	49	58	51

Probe mit TiO_2

Temperatur	$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$				Mittelwert
	1	2	3	4	
25°C	139	146	149	136	143
50°C	156	166	168	160	162

Es werden pro Gramm TiO_2 bei 25°C $94\mu\text{Val}$ Chlorid und bei 50°C $111\mu\text{Val}$ Chlorid freigesetzt. Es ist also eine geringe Differenz von $17\mu\text{Val}$ Chlorid bei Erhöhung der Reaktionstemperatur um das Doppelte festzustellen. Da dieser Wert noch in die Fehlergrenze der Titration fällt, kann nicht mit Bestimmtheit ausgesagt werden, ob diese Reaktion temperaturabhängig ist.

b) Bestrahlungszeit: 8 Stunden

Blindprobe ohne TiO_2

Temperatur	μVal Chlorid		
	1	2	Mittelwert
25°C	51	59	55
50°C	49	59	54

Probe mit TiO_2

Temperatur	$\mu\text{Val Cl}^-/\text{g TiO}_2$		
	1	2	Mittelwert
25°C	359	359	359
50°C	370	369	370

Es wurden also nach 8 Stunden Bestrahlung bei 25°C $304\mu\text{Val}$ Chlorid von einem Gramm TiO_2 und bei 50°C $316\mu\text{Val}$ Chlorid umgesetzt. Dies ergab bei Erhöhung der Reaktionstemperatur um den doppelten Betrag eine Differenz von $12\mu\text{Val}$ Chlorid. Auch hier erscheint die Mehrbildung von Chlorid bei erhöhter Temperatur zu gering, um daraus eine Temperaturabhängigkeit der photochemischen Reaktion von TiO_2 in Chloressigsäurelösung abzuleiten.

2.24. Polystyrolbelegung von TiO_2 unter UV-Bestrahlung

In meiner Diplomarbeit (13) konnte ich feststellen, daß durch Bestrahlung von TiO_2 -Styrolsuspension entstehendes Polystyrol an der Oberfläche des TiO_2 sehr fest adsorbiert wird. Durch Variation der Bestrahlungszeit und der Versuchsbedingungen sollten nun gründlichere Aussagen über diese Polystyrolbelegung des TiO_2 unter Bestrahlung mit UV-Licht erhalten werden.

2.24.1. Versuchsbeschreibung:

Es wurden 0,5g TiO_2 -P25 alt in 10ml Styrol suspendiert und 2, 4, 6 und 8 Stunden lang unter Luft bei kräftigem, gleichmäßigem Rühren mit UV-Licht (Maximum bei 366nm) bestrahlt. Danach wurde der Festkörper abfiltriert und sorgfältig mit Benzol vom Styrol freigewaschen. Nach dem Trocknen an Luft wurde der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Daraus konnten die Styroleinheiten (= SE) pro Gramm TiO_2 berechnet werden. Die Ergebnisse von 3 bzw. 5 verschiedenen parallel durchgeführten Versuchsreihen finden sich in Tabelle 48.

Tabelle 48: Bestrahlung von TiO_2 in Styrol unter Rühren

Bestrahlungszeit [h]	% C	$\mu\text{Mol SE/g TiO}_2$	Mittelwert
2	2,60	279	273
	2,42	259	
	2,47	266	
	2,64	283	
	2,59	277	
4	3,80	411	399
	3,48	378	
	3,60	391	
	3,67	397	
	3,85	419	
6	4,90	538	543
	4,85	532	
	5,02	555	
	5,26	582	
	4,64	509	
8	5,97	665	656
	5,79	648	
	5,89	655	

Das Titandioxid hatte nach der Bestrahlung die graublaue Färbung des reduzierten TiO_2 angenommen, obwohl Luft zugegeben war. Wahrscheinlich war die Diffusion der Luft wegen der großen Viskosität der Lösung zu langsam. Diese Reduktionsfarbe blieb so lange erhalten, wie das TiO_2 in der Lösung suspendiert war. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen an Luft war das polystyrolbelegte TiO_2 -Pulver hellgelb verfärbt. Diese Gelbfärbung wurde mit zunehmender Bestrahlungszeit, also auch mit zunehmender Belegung, dunkler gelb. Im Filtrat konnte ebenfalls Polystyrol durch Fällung mit Methanol nach-

gewiesen werden.

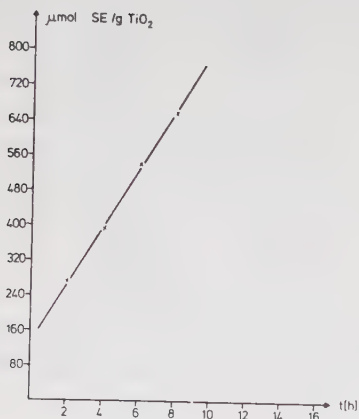


Abb. 53: Abhängigkeit der Polystyrolbelegung von der Bestrahlungszeit

Als bei einem Versuch bereits nach kurzer Zeit der Rührmotor wegen eines Defekts ausfiel, wurde die Probe trotzdem weiter bestrahlt. Danach stellte sich ein wesentlich höherer Polystyrolgehalt des TiO_2 heraus. Es sollten daraufhin noch weitere Versuche angeschlossen werden, um eine eventuell höhere Belegung des TiO_2 mit Polystyrol bei kürzeren Bestrahlungszeiten zu erzielen.

Tabelle 49: Bestrahlung von TiO_2 in Styrol ohne Rühren

Bestrahlungszeit [h]	% C	$\mu\text{Mol SE/g TiO}_2$
2	3,86	420
	4,85	532
	2,88	309
	3,12	335
4	4,40	480
	3,42	367
	3,70	401

Die Polystyrolbelegung des TiO_2 ohne Rühren war wesentlich größer als mit Rühren, dagegen wurden wesentlich uneinheitlichere Ergebnisse erzielt. Die Reaktion ohne Rühren war nicht reproduzierbar.

Aus der graphischen Darstellung (Abb. 53) kann ersehen werden, daß die Punkte auf einer Geraden liegen, d.h. die Polystyrolbelegung ist proportional der Bestrahlungszeit.

2.24.2. Bestrahlung unter Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff

Nun sollte der Einfluß eines Lösungsmittels auf die photochemische Polystyrolbelegung des TiO_2 untersucht werden.

Versuchsbeschreibung:

Es wurde eine Lösung von 1ml Styrol in 10ml Tetrachlorkohlenstoff hergestellt und darin 0,5g TiO_2 suspendiert. Diese Suspension wurde verschieden lang mit UV-Licht (366nm) unter Rühren bestrahlt.

Tabelle 50: Bestrahlung von TiO_2 in einem Styrol/ CCl_4 -Gemisch

Bestrahlungszeit [h]	% C	$\mu\text{Mol SE/g TiO}_2$
2	0,90	103
	1,12	118
	1,40	163
	1,40	163
4	1,10	116
	1,36	143
	0,78	82
	0,78	82
6	0,97	102
	1,12	118
	0,86	93
	0,89	95
8	0,96	102
	0,77	82
	0,90	95
	0,92	96

Nach der Zugabe von CCl_4 wurden wesentlich geringere Mengen an Polystyrol auf dem TiO_2 gemessen. Auch eine Zunahme der Bestrahlungszeit bewirkte keinen größeren Polystyrolgehalt auf dem Titandioxid.

Bei den kürzeren Bestrahlungszeiten war die Blaufärbung des TiO_2 nicht aufgetreten. Bei längeren Bestrahlungszeiten (6 und 8 Stunden) wurde eine äußerst schwache Blaufärbung des Titandioxids beobachtet. Die Blaufärbung des TiO_2 muß also die Ursache für eine gute Polystyrolbelegung sein. Tetrachlorkohlenstoff scheint diese radikalische Polystyrolbelegung des TiO_2 zu hemmen. Dies kann nach der Theorie von

Köster und Asmus (91) erklärt werden. Danach wird CCl_4 durch Elektronen, die aus dem Leitfähigkeitsband des TiO_2 stammen können, nach folgender Gleichung



reagieren. Das $\text{CCl}_3\cdot$ -Radikal kann die radikalische Polymerisation des Styrols beenden.

2.24.3. Untersuchung der Bindungsfestigkeit und der desorbierten Produkte

a) Desorption mit heißem Benzol

Mit Polystyrol belegtes TiO_2 -P25 alt (4,85% C = 542 μmol SE/g TiO_2) wurde in einem Soxhlet-Extraktionsgerät eine Woche mit heißem Benzol behandelt.

Der Benzolextrakt wurde eingeeengt und der entstandene Rückstand infrarotspektrometrisch untersucht.

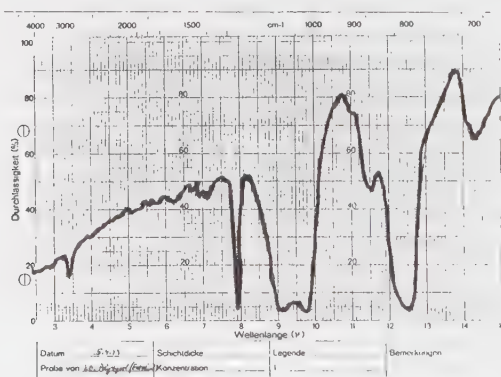


Abb. 54: Benzolextrakt von polystyrolbelegtem TiO_2

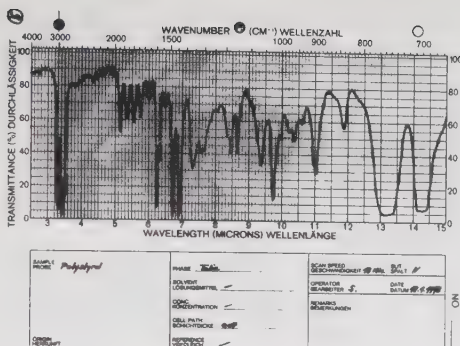


Abb. 55: Vergleichsspektrum von Polystyrol

Nach der einwöchigen Extraktion waren noch $2,85\% \text{ C} \hat{=} 311 \mu\text{Mol SE/g TiO}_2$ auf dem Titandioxid vorhanden.

b) Desorption mit heißem Methylchlorid

Es wurde wiederum das gleiche Präparat eingesetzt. Die C-Analyse vor Beginn der Desorption ergab den Wert $4,86\% \hat{=} 543 \mu\text{Mol SE/g TiO}_2$. Dieses Präparat wurde nun drei Tage mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Methylenchlorid wurde abgetrennt und der Rückstand infrarotspektrometrisch untersucht.

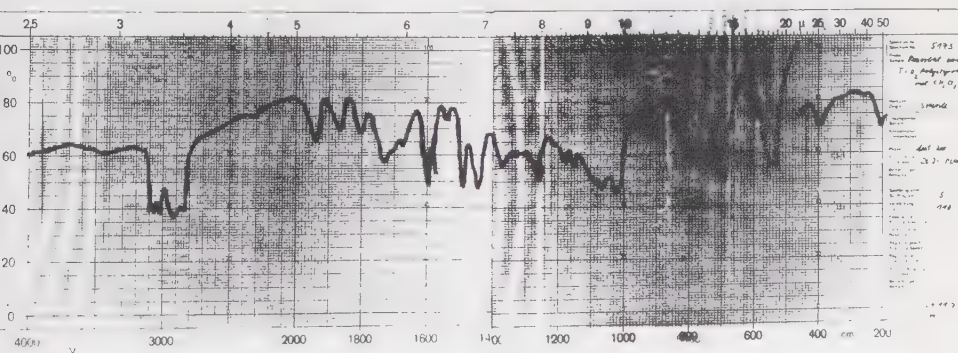


Abb. 56: Methylenchloridextrakt von polystyrolbelegtem TiO_2

Der Kohlenstoffgehalt der Probe betrug 2,85% C $\hat{=}$ 311 μ Mol SE/g TiO₂. Das Desorbat konnte anhand der IR-Spektren eindeutig als Polystyrol identifiziert werden. Die Bindung zwischen TiO₂ und Polystyrol scheint sehr stark zu sein, da selbst nach einwöchigen Desorptionsversuchen immer noch mehr als die Hälfte am TiO₂ adsorbiert war.

2.25. Sauerstoffverbrauchsmessung bei der photochemischen Reaktion von TiO₂ in Benzol mit Hilfe der Warburg-Methode

Bei katalytischen Reaktionen, in denen Luftsauerstoff als Oxidationsmittel auftritt, kann der Verbrauch an Sauerstoff quantitativ mit Hilfe des von Barcroft (94) entwickelten sog. Blutgas-Manometers gemessen werden. Dieses Gerät wurde dann von Warburg (95) verbessert und hauptsächlich für biochemische Zwecke verwendet und ist auch heute wegen seiner großen Genauigkeit noch häufig in Gebrauch.

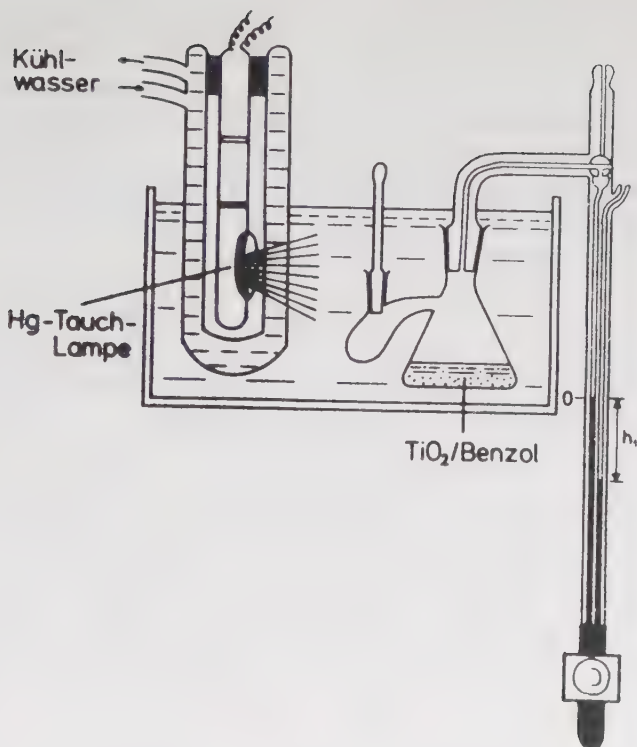


Abb. 57: Schematische Darstellung der Warburg-Apparatur mit Hg-Tauchlampe

2.25.1. Eichung der Gefäße und Manometer

Die sauberen und trockenen Gefäße und Manometer werden an Schliffen und Hähnen vorsichtig gefettet. Über einer Wanne (zum Auffangen von verschüttetem Quecksilber) füllt man das ganze Reaktionsgefäß bei geöffnetem Gasventil blasenfrei mit Hg. Durch leichtes Neigen füllt man auch das Gasventil bis etwa $\frac{3}{4}$ seiner Höhe und schließt es durch

Drehen vom Gefäß ab. Nun setzt man vorsichtig das Manometer auf und läßt das Hg bis etwa 1-2cm oberhalb des Schliffes in die Manometerkapillare steigen. Gefäß und Manometer werden mit einer Stahlfeder gesichert. Man markiert die Höhe des Quecksilberstandes im Manometer und entleert das Hg (nicht jedoch das im Gasventil abgesperrte!) quantitativ in ein vorher gewogenes Becherglas. Dann mißt man sofort die Temperatur des Hg und wägt. Mit der Dichte errechnet man aus dem Gewicht des Hg das Volumen.

Zum Eichen der Manometerskala stellt man das Manometer mit geschlossenem Hahn nach unten, entfernt das Bodenventil und füllt Hg blasenfrei durch den Gefäßschliff in die Kapillare. Um auch den Hahnstutzen blasenfrei zu füllen, öffnet man kurz den Dreiweghahn, bis das Hg in die Hahnbohrung eintritt und schließt sofort wieder. Nun neigt man das Manometer, bis das Hg in dem Schenkel, der zum Gefäß führt, genau an der Klebestreifenmarke steht, liest den Hg-stand an der Manometerskala ab und entleert das Hg, ohne den Hahn zu öffnen, quantitativ in das gewogene Becherglas. Die Temperatur wird danach sofort gemessen und das Quecksilber gewogen. Beide errechneten Volumen werden zum Gesamtvolumen zusammenaddiert.

(1) Gefäß 285:	20,066ml	(3) Gefäß 287:	20,127ml
+ Manom. 1683:	<u>0,423ml</u>	+ Manom. 1796:	<u>0,567ml</u>
Gesamt:	20,489ml	Gesamt:	20,690ml
(2) Gefäß 286:	19,678ml	(4) Gefäß 289:	19,288ml
+ Manom. 1785:	<u>0,475ml</u>	+ Manom. 1796:	<u>0,513ml</u>
Gesamt:	20,153ml	Gesamt:	19,801ml

Für ein Flüssigkeitsvolumen

von 10ml gilt:

K_1	=	1,166
K_2	=	1,135
K_3	=	1,184
K_4	=	1,103

von 5ml gilt:

K_1	=	1,5215
K_2	=	1,4902
K_3	=	1,5399
K_4	=	1,4584

2.25.2. Messungsergebnisse:

Als UV-Bestrahlungsquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe mit Wasserkühlung der Fa. Original Hanau.

Es wurden 100mg der TiO_2 -Präparate eingewogen. Dazu gab man 5 bzw. 10ml Benzol. Sie wurden nach vorstehender Methode bestrahlt. Die Badtemperatur war bei allen Versuchen 25°C .

a) Anatas P25 alt

1. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 10ml Benzol; $K_4 = 1,103$

Tabelle 51: Meßergebnisse der ersten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
20	-169	+2	171	188,6	8,41
35	-130	-5	296	326,5	14,57
50	-85	+1	382	421,4	18,80
65	-85	-1	466	514,0	22,93
80	-50	+3	519	572,6	25,55
100	-68	+4	591	651,9	29,08
120	-66	-2	655	722,5	32,23
140	-44	+4	703	775,4	34,59
180	-92	+3	798	880,2	39,27
220	-55	+5	848	935,4	41,73
300	-87	+4	939	1035,7	46,21
360	-94	± 0	1033	1139,4	50,82
420	-79	± 0	1112	1226,6	54,71
480	-67	± 0	1179	1300,4	58,00

2. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 10ml Benzol; $K_2 = 1,135$

Tabelle 52: Meßergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-58	+16	74	84	3,75
20	-85	± 0	179	180,5	8,05
30	-69	± 0	248	258,8	11,54
40	-74	-2	320	340,5	15,8
60	-110	-2	428	463,1	20,65
80	-73	+1	502	547,1	24,4
100	-72	-1	573	628,7	29,72
120	-68	+2	643	707,1	31,98

3. Versuchsreihe

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_2 = 1,4902$

Tabelle 53: Meßergebnisse der dritten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-34	+7	41	61,1	2,72
20	-42	-1	82	122,2	5,44
30	-52	-7	127	189,3	8,44
40	-66	+1	194	289,1	12,9
60	-58	+6	258	384,5	17,15
80	-67	-5	320	476,9	21,27
100	-50	+4	374	567,4	25,31
120	-46	+5	425	704,5	31,42
160	-95	-8	512	843,1	37,2
200	-76	-2	586	923,4	41,19
240	-44	+2	632	992,0	44,24
300	-36	-2	666	1042,7	46,51
360	-29	+2	697	1088,9	48,57
420	-53	+6	756	1176,8	52,49
480	-44	-1	799	1240,9	55,34
540	-36	-3	832	1290,1	57,54
600	-26	± 0	858	1328,8	59,27

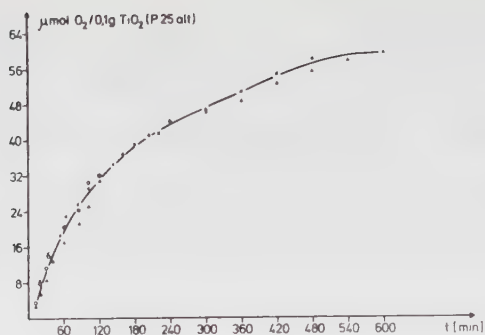


Abb. 58: Sauerstoffverbrauch der photochemischen Reaktion von TiO_2 -P25 alt in Benzol

b) Anatas P25 neu

1. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_4 = 1,4584$

Tabelle 54: Meßergebnisse der ersten Versuchsreihe

Zeit [Min]	$h_1 [\text{mm}]$	$h_{\text{DTB}} [\text{mm}]$	$h_2 [\text{mm}]$	$dV [\mu\text{l}]$	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-15	+2	17	24,8	1,11
20	-13	-2	28	40,8	1,82
30	-12	+1	41	59,8	2,67
40	-8	+1	50	72,9	3,25
60	-15	-1	64	93,3	4,16
80	-11	-1	74	107,9	4,82
100	-13	-2	85	123,9	5,53
120	-9	+1	95	138,6	6,18
160	-5	± 0	100	145,8	6,51
240	-4	± 0	104	151,7	6,77

2. Versuchsreihe

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_2 = 1,4902$

Tabelle 55: Meßergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-24	-2	22	32,8	1,46
30	-13	± 0	35	52,2	2,33
60	-24	+4	63	93,3	4,16
100	-22	± 0	85	123,9	5,53
120	-9	± 0	94	140,1	6,25
160	-5	-2	97	144,6	6,45

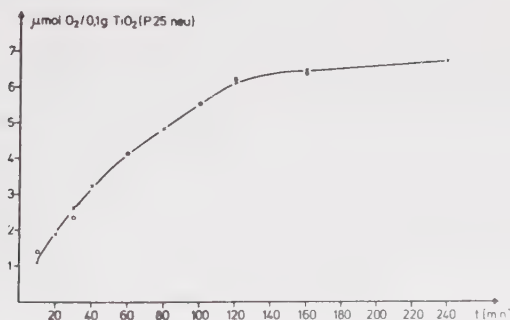


Abb. 59: Sauerstoffverbrauch der photochemischen Reaktion von TiO_2 -P25 neu in Benzol

c) Rutil PON 144

1. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_1 = 1,5215$

Tabelle 56: Meßergebnisse der ersten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-55	-10	45	68,5	3,05
20	-42	-5	82	124,9	5,56
30	-48	-5	125	190,3	8,52
40	-32	-2	155	235,9	10,52
60	-22	-2	175	266,4	11,88
80	-10	± 0	185	281,6	12,55
100	-8	+2	195	298,8	13,32
120	-11	-1	205	312,0	13,92

2. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_2 = 1,4902$

Tabelle 57: Meßergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-42	+2	44	65,6	2,93
20	-40	-4	80	119,2	5,32
30	-42	-2	120	178,8	7,98
40	-33	± 0	153	228,0	10,17
60	-20	-1	172	256,3	11,44
80	-12	+2	186	277,2	12,37
100	-10	+1	197	293,6	13,10
120	-10	+1	208	310,0	13,83
160	-7	+1	216	321,9	14,36
200	-6	-1	221	329,3	14,69

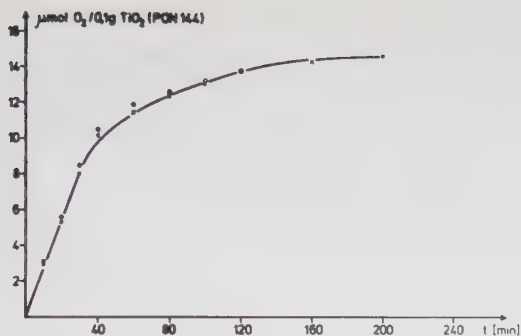


Abb. 60: Sauerstoffverbrauch der photochemischen Reaktion von TiO_2 -PON 144 in Benzol

d) Rut11 Ru 6

1. Versuchsreihe

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_2 = 1,4902$

Tabelle 58: Meßergebnisse der ersten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
10	-11	± 0	11	16,4	0,73
20	-3	± 0	14	20,9	0,93
60	-27	-3	38	56,5	2,53
80	-5	+2	45	67,1	2,99

2. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_1 = 1,5215$

Tabelle 59: Meßergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μl]	$\mu\text{Mol O}_2$
20	-17	± 0	17	25,9	1,15
40	-7	+2	26	39,6	1,77
60	-12	-1	37	56,3	2,51
80	-3	+2	42	63,9	2,85

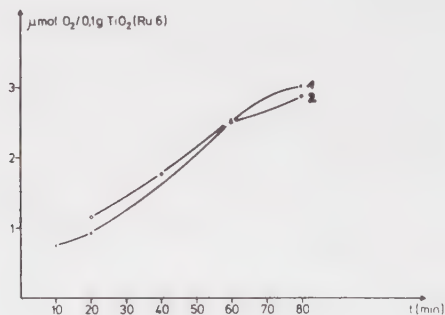


Abb. 61: Sauerstoffverbrauch der photochemischen Reaktion von TiO_2 -Ru 6 in Benzol

e) Rutil CLD391

1. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_4 = 1,5484$

Tabelle 60: Meßergebnisse der ersten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μ l]	μ Mol O_2
10	-50	-13	37	54,0	2,41
20	-40	± 0	77	112,3	5,01
30	-32	+2	111	161,9	7,22
40	-32	+2	145	211,5	9,43
60	-52	+1	198	288,8	12,88
80	-44	+2	244	355,9	15,88
100	-14	+3	261	380,6	16,98
120	-6	+3	270	393,8	17,57

2. Versuchsreihe:

100mg TiO_2 ; 5ml Benzol; $K_3 = 1,5399$

Tabelle 61: Meßergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Zeit [Min]	h_1 [mm]	h_{DTB} [mm]	h_2 [mm]	dV [μ l]	μ Mol O_2
10	-50	-5	45	71,9	3,21
20	-39	-3	81	129,5	5,78
30	-27	+3	111	177,5	7,92
40	-30	-2	139	214,1	9,54
60	-45	+4	188	289,5	12,92
80	-39	+2	229	352,6	15,73
100	-21	-2	248	381,9	17,04
120	-12	-4	256	394,2	17,58

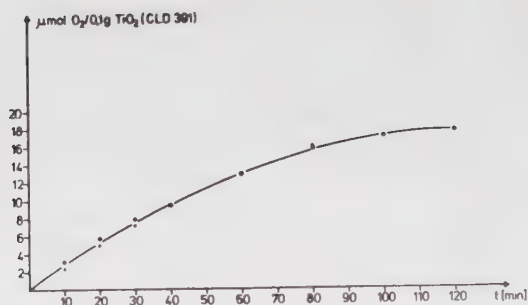


Abb. 62: Sauerstoffverbrauch der photochemischen Reaktion von TiO_2 -CLD391 in Benzol

2.25.4. Zusammenfassung

Die größte katalytische Aktivität von allen TiO_2 -Präparaten bei der Oxidation von Benzol ist beim Anatas P25 alt festzustellen. Sein Sauerstoffverbrauch nach 10 Stunden liegt etwa bei $590 \mu\text{Mol O}_2/\text{g TiO}_2$. Dagegen liegen die anderen eingesetzten Präparate wesentlich unter diesem Wert. Es folgen in der Reihenfolge der abnehmenden katalytischen Wirksamkeit Rutil CLD 391, Rutil PON 144, Anatas P25 neu und Rutil 6. Man kann also auch ersehen, daß der Rutil CLD 391 mit seiner wesentlich kleineren Oberfläche eine etwas größere katalytische Wirksamkeit besitzt als PON 144 mit großer Oberfläche. Außerdem ist bemerkenswert, daß der Anatas P25 neu, der nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurde wie P25 alt (ältere Lieferung), gegenüber P25 alt kaum eine oxidative katalytische Aktivität besitzt. Aus der Oberflächengröße bzw. der Anzahl der OH-Gruppen kann deshalb keinerlei Beziehung zur katalytischen Wirksamkeit hergestellt werden.

Aus den graphischen Darstellungen ist ersichtlich, daß die Kurve sich einem Endwert zuneigt. Der Grund dafür liegt in

der Adsorption der entstehenden Oxidationsprodukte (Phenole, Diphenole) an der Oberfläche der TiO_2 -Präparate. Dadurch wird die katalytische Aktivität des Festkörpers gehemmt.

2.26. Quantenausbeutebestimmung der photochemischen Reaktion von TiO_2 in Methanol

Hatchard und Parker (98, 99) entwickelten ein chemisches Aktinometer mit weitaus höherer Empfindlichkeit und Genauigkeit als das ältere Uranyloxalataktinometer. Die Wirkung des K_3FeOx_3 -Aktinometers beruht auf der spektralphotometrischen Bestimmung des Photolyseproduktes Fe^{2+} von Kaliumferrioxalat mit 1.10.-Phenanthrolin und die Empfindlichkeit dieser Methode ist einige hundert Male größer als die eines Uranyloxalataktinometers. Außerdem kann das Kaliumferrioxalataktinometer über einen weiten Wellenlängenbereich benutzt werden. Die genaue Quantenausbeute ist für zwölf verschiedene Wellenlängen zwischen 490nm und 253,7nm bestimmt worden.

Die Quantenausbeute bei 365/366nm (die für diesen Versuch benötigte wirksame Wellenlänge) wurde zu 1,21 bestimmt. Mit Hilfe dieser Quantenausbeute und der durch Photolyse entstandenen Menge an Fe^{2+} konnte die Intensität der Lichteinstrahlung berechnet werden.

In einem parallel unter gleichen Bedingungen durchgeführten Ansatz wurde TiO_2 in Methanol bestrahlt und die entstandene Menge Formaldehyd bestimmt. Aus diesem Ergebnis sowie der Bestimmung der Intensität der Lichteinstrahlung konnte mit Hilfe folgender Beziehung

$$\text{Quantenausbeute } \varphi = \frac{\text{gebildete Menge Formaldehyd}}{\text{eingestrahlte Lichtmenge}}$$

die Quantenausbeute für die photochemische Reaktion von TiO_2 in Methanol errechnet werden.

2.26.1. Vorbereitende Versuche

(1) Darstellung von Kaliumferrioxalat

Von einer 1,5m Kaliumoxalatlösung wurden 3 Volumenteile entnommen und mit 1 Volumenanteil einer 1,5m Eisen-(III)-chloridlösung unter kräftigem Rühren zusammengegeben. Das ausgefallene Produkt wurde dreimal aus warmem H_2O umkristallisiert, dann abgesaugt und in einem Luftstrom von 45°C getrocknet. Der Feststoff mußte im Dunkeln aufbewahrt werden.

(2) Vorversuche: Lichtdurchlässigkeit verschiedener K_3FeOx_3 -Konzentrationen

Diese Versuche wurden mit $6 \times 10^{-3}\text{m}$ ($2,947\text{g K}_3\text{FeOx}_3$, gelöst in 800ml H_2O plus 100ml 1n H_2SO_4 und mit H_2O auf 1l Endvolumen aufgefüllt), $6 \times 10^{-4}\text{m}$ und $6 \times 10^{-5}\text{m}$ Kaliumferrioxalatlösung in einer 1cm bzw. 2cm Glasküvette am Photometer (366nm) durchgeführt.

	Durchlässigkeit in %	
	1cm-Küvette	2cm-Küvette
$6 \times 10^{-3}\text{m}$	0	0
$6 \times 10^{-4}\text{m}$	30	15
$6 \times 10^{-5}\text{m}$	50	50

Die $6 \times 10^{-3}\text{m}$ Kaliumferrioxalatlösung absorbiert bereits die gesamte umgesetzte Lichtmenge. Für die nachfolgenden Versuche wurde daher diese Lösung, die wegen ihrer vollständigen Lichtabsorption (sowohl bei 1cm wie auch bei 2cm Schichtdicke) als die geeignetste erschien, verwendet.

(3) Erstellung einer Eichkurve für die Bestimmung des Photolyseprodukts Fe^{2+}

Das bei der Photolyse entstehende Fe^{2+} kann mit 1.10.-

Phenanthrolin spektralphotometrisch bestimmt werden. Zur Ermittlung des Gehalts an Fe^{2+} muß eine Eichkurve mit bekannten Fe^{2+} -Konzentrationen angefertigt werden.

a) Lösungen:

- 1) 0,4 ~~μ~~ Mol/ml Fe^{2+} -Lösung in 0,1n H_2SO_4
(frisch zu bereiten durch Verdünnen einer geeichten
0,1m FeSO_4 -Lösung in 0,1n H_2SO_4)
- 2) 0,1%ige 1.10-Phenanthrolinlösung in H_2O
- 3) Pufferlösung: 600ml einer 1n Na-acetatlösung und
360ml einer 1n H_2SO_4 werden mit H_2O
auf ein Endvolumen von 1l aufgefüllt.

b) Versuchsbeschreibung:

In eine Reihe von 20ml Meßkölbchen wurden folgende Mengen der Lösung 1 pipettiert: 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50ml. Dazu wurde 0,1n H_2SO_4 gegeben, um die Gesamtacidität der Lösung gleich der von 10ml 0,1n H_2SO_4 zu machen. Danach wurden 2,00ml von Lösung 2 und 5,0ml von Lösung 3 zugegeben, wobei nach jeder Zugabe gut aufgeschüttelt wurde. Schließlich wurde bis zur Marke aufgefüllt und mindestens 1/2 Stunde stehen gelassen. Die Extinktion wurde bei 510nm in einer 1cm Küvette am Photometer (Zeiss PMQII) gemessen. Jeder Wert mußte durch Abziehen des Blindwertes korrigiert werden. In einer Graphik wurden die Extinktionswerte gegen die Fe^{2+} -Konzentration aufgetragen.

Tabelle 62:

ml Fe^{2+} -Lsg.	Fe^{2+} -Gehalt $\mu\text{Mol Fe}^{2+}$	Extinktion	Durchlässigkeit %
0	-	0	100
0,5	0,2	0,124	75
1,0	0,4	0,222	60,1
1,5	0,6	0,345	45,3
2,0	0,8	0,446	35,8
2,5	1,0	0,570	26,9
3,0	1,2	0,669	21,4
3,5	1,4	0,785	15,4

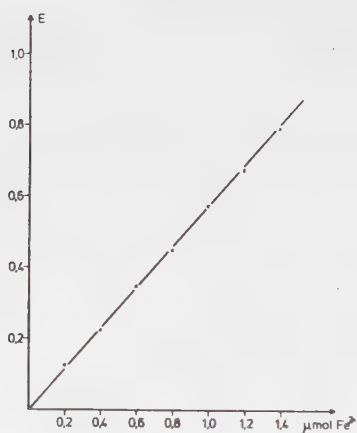


Abb. 63: Eichkurve für die Fe^{2+} -Bestimmung

(4) Erstellung einer Eichkurve für die Formaldehydbestimmung

(4.1) Herstellung und Bestimmung der Eichlösung

Als Ausgangslösung wurde eine etwa 35%ige Formalinlösung (Merck) benutzt. Zur Gehaltbestimmung (100) wurden 10ml dieser Lösung in einem Meßkolben auf 100ml aufgefüllt. 20ml wurden davon zur Titration in einen 250ml Erlenmeyerkolben gebracht, 30ml 3%ige H_2O_2 -Lösung sowie 30ml 1n NaOH zugesetzt und umgeschüttelt. Nach kurzer Zeit begann unter Selbsterwärmung Wasserstoffentwicklung. Nach Beendigung der Gasentwicklung und Erkalten der Lösung wurde mit 1n HCl gegen Phenolphthalein titriert. Das verbrauchte Alkali gibt gemäß der Gleichung:



den Gehalt an Formaldehyd an.

Verbrauch an 1n NaOH [ml]	Gehalt an Formaldehyd [$\frac{\text{mMol}}{2\text{ml}}$]	Gehalt der Ausgangslsg. [$\frac{\text{Mol}}{1}$]
25,75	25,75	12,88
25,724	25,724	12,86

Danach wurden 5ml dieser 12,87m Formalinlösung im Meßkolben auf 1l aufgefüllt. Diese Lösung wurde jodometrisch auf ihren Gehalt geprüft (101).

Dazu wurden 10ml der Lösung mit 20ml 0,1n Jodlösung und Natronlauge versetzt und umgeschwenkt. Daraufhin wurde mit HCl angesäuert und das überschüssige Jod mit 0,1n Natriumsulfatlösung titriert.

Verbrauch an Thiosulfat [ml]:

(1) 7,349

(3) 7,400

Mittelwert: 7,374ml

(2) 7,371

(4) 7,380

mittlerer Jodverbrauch für 10ml Lösung: 12,626ml =
1,263mMol CH_2O

Formaldehydgehalt der Lösung: 1893,9mg $\text{CH}_2\text{O} \hat{=} 63,13\text{mMol } \text{CH}_2\text{O}/1$
=====

Von dieser Lösung (63,13mMol/l) wurden nun erneut 10ml entnommen und auf 1l aufgefüllt. Die Lösung sollte eine Konzentration von 0,631mMol Formaldehyd/l besitzen. 1ml dieser Lösung enthält dann 0,631 Mol Formaldehyd.

Davon wurden nun 0,1ml, 0,2ml, 0,3ml, 0,5ml, 0,7ml und 1ml entnommen und im Reagenzglas mit H_2O auf ein Endvolumen von 1ml gebracht. Diese Proben wurden für die Photometrie eingesetzt.

(4.2) Photometrische Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure (102)

a) Lösungen:

- 1) Eine frisch hergestellte 0,5%ige wässrige Lösung des Natriumsalzes der Chromotropsäure (Merck)
- 2) Eine annähernd 81%ige H_2SO_4 (3 Volumenteile konz. H_2SO_4 (Merck) wurden mit 1 Volumenteil H_2O vermischt und abgekühlt).

b) Versuchsbeschreibung:

Die 0,631 μ Mol bis 6,31 μ Mol Formaldehyd enthaltenden Analysenlösungen (Endvolumen: 1ml) wurden mit 1ml Chromotropsäurelösung und anschließend aus einer Bürette langsam mit 8ml 81%ige H_2SO_4 versetzt. Nach dem Umschütteln stellte man die Reagenzgläser in ein Wasserbad von 60°C. Nach 20 Minuten wurden sie aus dem Wasserbad genommen und zum Abkühlen 1 Stunde beiseite gestellt, da noch ein geringes Nachdunkeln eintreten konnte. Die violettfarbene Lösung wurde in eine Küvette mit 1cm Schichtdicke gefüllt und die Extinktion bei 570nm

im Photometer (Zeiss PMQII) gemessen. Es wurden drei verschiedene Bestimmungen gemacht.

Tabelle 63:

Formaldehyd- menge [μ Mol]	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 3	Mittelwert
0,631	0,042	0,043	0,041	0,042
1,262	0,124	0,118	0,116	0,119
1,893	0,223	0,205	0,200	0,209
3,155	0,339	0,349	0,342	0,343
4,417	0,474	0,495	0,492	0,487
6,31	0,690	0,682	0,692	0,688



Abb. 64: Eichkurve für die Formaldehydbestimmung

2.26.2 Bestimmung der Quantenausbeute bei Bestrahlung von TiO_2 in Methanol unter Stickstoff

(1) Versuchsanordnung:

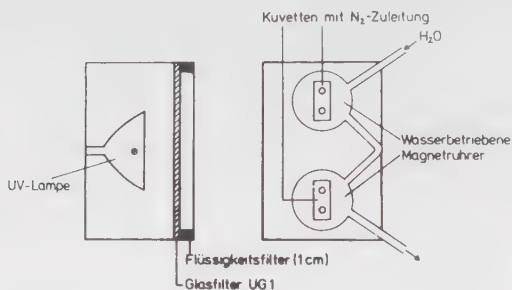


Abb. 65: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Quantenausbeute

(2) Allgemeine Vorschrift zur Quantenausbeutebestimmung

Die Bestrahlung wurde in Glasküvetten (35mm lang, 45mm hoch, opt. Tiefe 15mm) durchgeführt. Die Küvette wurde in einer Halterung in reproduzierbar festem Abstand zur UV-Lichtquelle befestigt (18cm). Vorrichtungen für mechanisches Rühren (wasserbetriebener Magnetrührer) und für den Durchstrom von Stickstoff als Schutzgas durch die Flüssigkeit wurden angebracht.

Zwischen die UV-Lampe und die Reaktionsgefäße wurden ein Glasfilter UG 1 (Fa. Schott) und ein Flüssigkeitsfilter (1cm) mit einer 20%igen CuSO_4 -Lösung eingeschoben.

Die Bestrahlungszeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen.

(3) Versuchsbeschreibung zur Messung der eingestrahnten Lichtmenge

15ml der 0,006m Kaliumferrioxalatlösung wurden in einer der obengenannten Glasküvetten 3, 6, 9, 12 Minuten bestrahlt. Davon wurden 0,5ml entnommen und in ein Meßkölbchen (20ml) gegeben. Dazu wurden nacheinander 2ml Phenanthrolinlösung und eine Menge der Pufferlösung, die der Hälfte des abpipettierten Volumens entsprach, hinzugegeben. Sodann wurde bis zur Markierung mit H_2O aufgefüllt, geschüttelt und 1/2 Stunde stehengelassen. Die Extinktion wurde bei 510nm in einer 1cm-Küvette gemessen. Der gleiche Vorgang wurde mit einer nichtbelichteten Aktinometerlösung wiederholt.

(4) Versuchsbeschreibung zur Bestrahlung von TiO_2 in Methanol unter N_2

In die zweite Glasküvette des Aktinometers wurden 100mg TiO_2 (P25 alt) eingewogen und 15ml Methanol (Merck) zupipettiert. Auf der Rückseite der Küvette wurde ein kleiner Spiegel befestigt, der dafür sorgen sollte, daß die gesamte eingestrahlte Lichtmenge im Reaktionsgefäß verbleibt. Diese Suspension wurde unter Stickstoff ebenfalls mit einem wasserbetriebenen Magnetrührer gerührt. Die Bestrahlungszeit von 3, 6, 9 und 12 Minuten wurde ebenfalls mit der Stoppuhr gemessen. Nach der Bestrahlung war das Titandioxid blau gefärbt.

Zur Sicherheit, daß alles Licht in der Suspension absorbiert wurde, wurden Versuche am Photometer mit der Suspension von 100mg TiO_2 in 15ml Methanol durchgeführt. In beiden Fällen war sowohl bei einer 1cm wie auch bei einer 2cm Küvette keine Lichtdurchlässigkeit bei der Wellenlänge 366nm zu beobachten.

Das TiO_2 wurde abfiltriert und aus dem Filtrat 1ml entnommen, woraus der Formaldehydgehalt nach der oben beschrie-

benen Methode photometrisch bestimmt wurde.

Bei einem qualitativen Vorversuch war die Oxidation von Alkohol durch TiO_2 zu Aldehyd nachgewiesen worden (103), eine Weiteroxidation zur Carbonsäure war zu Anfang der Reaktion nicht zu erwarten, obwohl CH_2O mit OH-Radikalen schneller reagiert als Methanol (Geschwindigkeitskonstanten 2,109 bzw. $4,7 \cdot 10^8 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) (90).

Auch bei der Bestrahlung von reinem Alkohol (ohne TiO_2) konnte ebenfalls eine ganz geringe Formaldehydbildung festgestellt werden. Zudem ließ sich im verwendeten Methanol eine Spur von Formaldehyd nachweisen.

2.26.3. Ergebnisse und Berechnung der Quantenausbeute

- (1) Bestimmung des Photolyseprodukts Fe^{2+} aus einer bestrahlten K_3FeOx_3 -Lösung am Photometer

Tabelle 64: Photometrische Bestimmung der Extinktionen der bestrahlten Probe

Bestrahlungs- zeit [min]	Extinktion 1	Extinktion 2	Extinktion 3	Extinktion 4	Extinktion Mittelwert
0 (Blindwert)	0,045	0,046	0,044	0,047	0,046
3	0,333	0,332	0,339	0,332	0,334
6	0,660	0,669	0,679	0,660	0,667
9	0,980	0,982	1,000	0,990	0,988
12	1,29	1,30	1,31	1,27	1,29

Tabelle 65: Bestimmung des Fe^{2+} -Gehalts aus der Eichkurve

Bestrahlungs- zeit [min]	Extinktion Mittelwert	$\mu\text{Mol Fe}^{2+} /$ 0,5ml	$\mu\text{Mol Fe}^{2+} /$ 15ml	$\mu\text{Mol Fe}^{2+} /$ min
0	0,046	-	-	-
3	0,334	0,59	17,7	5,9
6	0,667	1,17	35,1	5,85
9	0,988	1,74	52,2	5,80
12	1,29	2,26	67,8	5,65

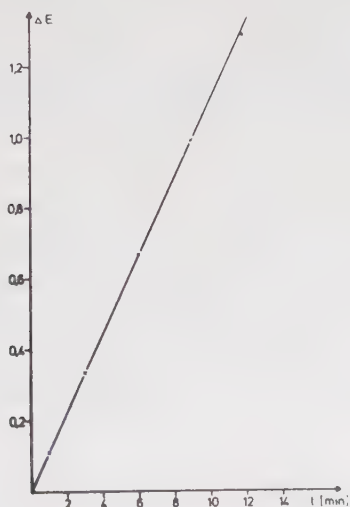


Abb. 66: Abhängigkeit der gebildeten Fe^{2+} -Menge von der Bestrahlungszeit

(2) Bestimmung der bei der Bestrahlung von TiO_2 in Methanol entstandenen Formaldehydmenge

a) Formaldehydgehalt des von Merck gelieferten Methanols

Extinktion	$\mu\text{Mol H}_2\text{O/ml Methanol}$
0,084	0,077
0,079	0,071
0,082	0,075

b) Formaldehydgehalt des reinen (ohne TiO_2) bestrahlten Methanols (Blindprobe)

Tabelle 66: Photometrische Bestimmung der Extinktion der bestrahlten Probe

Bestrahlungszeit [min]	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
3	0,096	0,097	0,098	0,095	0,094
6	0,110	0,107	0,108	0,110	0,112
9	0,113	0,114	0,119	0,119	0,122
12	0,137	0,139	0,138	0,143	0,145

Tabelle 67: Bestimmung des Formaldehydgehalts aus der Eichkurve

Bestrahlungszeit [min]	1	2	3	4	5	Mittelwert
3	1,33	1,34	1,35	1,32	1,31	1,33
6	1,53	1,51	1,49	1,50	1,51	1,51
9	1,70	1,56	1,58	1,64	1,64	1,63
12	2,04	1,89	1,94	1,92	1,99	1,96

$\mu\text{Mol Formaldehyd/100mg TiO}_2$

c) Formaldehydgehalt der bestrahlten TiO_2 -Methanol-Suspension

Tabelle 68: Photometrische Bestimmung der Extinktion der bestrahlten Probe

Bestrahlungszeit [min]	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
3	0,401	0,396	0,400	0,410	0,408
6	0,630	0,640	0,649	0,650	0,645
9	0,810	0,810	0,816	0,826	0,822
12	1,02	1,01	0,99	0,99	1,03

Tabelle 69: Bestimmung des Formaldehydgehalts aus der Eichkurve

Bestrahlungszeit [min]	1	2	3	4	5	Mittelwert
3	5,39	5,36	5,63	5,44	5,59	5,48
6	8,61	8,43	8,90	8,90	8,80	8,73
9	11,07	11,07	11,17	11,26	11,22	11,16
12	14,01	13,82	13,54	13,54	14,1	13,8

$\mu\text{Mol Formaldehyd}/100\text{mg TiO}_2$

Nach Abzug der Blindwerte von den Probenwerten wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bestrahlungszeit [min]	$\mu\text{Mol CH}_2\text{O}$ pro 0,1g TiO_2	$\mu\text{Mol CH}_2\text{O}$ pro Minute
3	4,16	1,39
6	7,22	1,20
9	9,54	1,06
12	11,84	0,99

Aus der letzten Tabellenspalte ersieht man, daß bei längeren Bestrahlungszeiten die pro Zeiteinheit gebildete Menge an Formaldehyd abnahm. Wurde die gebildete Menge an Formaldehyd gegen die Bestrahlungszeit in einer graphischen Darstellung aufgetragen, so resultierte keine Gerade mehr.

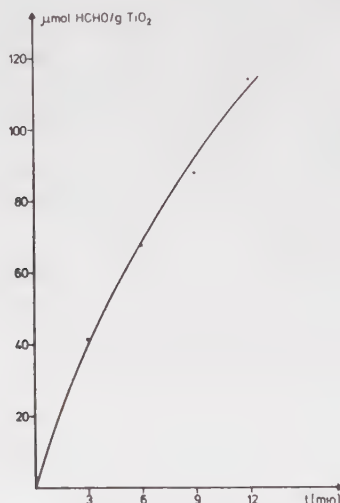


Abb. 67: Menge des gebildeten Formaldehyds in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit

- (3) Berechnung der eingestrahlt Lichtmenge mit Hilfe von $\varphi = 1,21$

$$\varphi = \frac{\text{entstandene Moleküle/min}}{\text{eingestrahlte Lichtmenge } J \text{ (Quanten/min)}}$$

$$J = \frac{5,85 \cdot 10^{-6}}{1,21} = 4,84 \cdot 10^{-6} \text{ Mol Quanten/min}$$

$$\text{oder } 0,31 \cdot 10^{-6} \text{ Mol Quanten/cm}^2 \cdot \text{min}$$

(4) Berechnung der Quantenausbeute φ_{TiO_2} für die photochemische Reaktion von TiO_2 in Methanol

Als Berechnungsgrundlage wurde der Formaldehydgehaltwert für drei Minuten Bestrahlungszeit ($1,39 \cdot 10^{-6}$ Mol $\text{CH}_2\text{O}/\text{min}$) gewählt, d.h. zu einem Zeitpunkt, an dem die Kurve noch nicht merklich abgefallen ist.

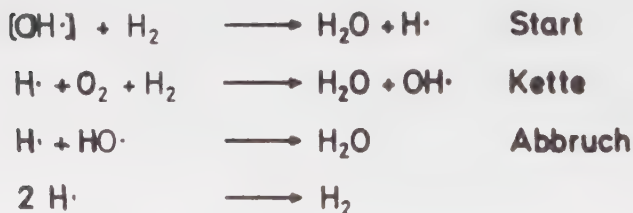
$$\varphi_{\text{TiO}_2} = \frac{1,39 \cdot 10^{-6}}{4,84 \cdot 10^{-6}} = \underline{0,3}$$

Der Wert 0,3 für Quantenausbeute der Photooxidation von Methanol an TiO_2 ist überraschend groß. Die Quantenausbeute ist eher noch besser, da ein Teil der Lichtquanten durch Rückstreuung an den TiO_2 -Teilchen verloren gehen kann. Eine Rekombination des durch Licht erzeugten Elektronen-Defekt-elektronen (oxidierendes Agens) -Paares ist sehr gering. Die von N. Djeghri et al. (113), Bickley und Munuera (114) und Irick (115) bestimmten Quantenausbeutenwerte für die Photooxidation von Isopropanol an TiO_2 liegen zwischen 0,1 und 1. Der Wert 0,3 für Methanoloxidation stimmt also sehr gut mit diesen anderen Werten überein.

III. Nachweis von Radikalen bei den photochemischen
Reaktionen des TiO_2

3.1. Photochemische Reaktionen von TiO_2 in einer
Knallgasatmosphäre

Bei der Bestrahlung von TiO_2 werden die oberflächenständigen Ti^{4+} -Ionen zu Ti^{3+} reduziert. Gleichzeitig entstehen OH-Radikale, die eindeutig durch Spinresonanz nachgewiesen wurden und die nun mit verschiedenen Stoffen reagieren können. Diese Radikale könnten aber, vorausgesetzt sie liegen frei vor, die Initialzündung zu einer Knallgasreaktion nach folgender Gleichung sein:



Die Explosion eines Knallgasgemisches würde den Nachweis freier reaktionsfähiger OH-Radikale erbringen.

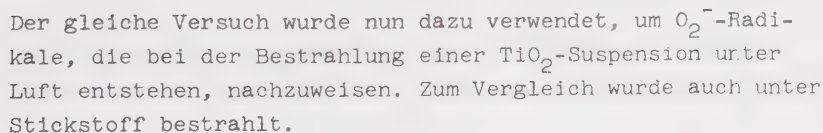
Versuchsbeschreibung:

Die Gewinnung des Knallgases erfolgte durch elektrolytische Zersetzung von sehr verdünnter Schwefelsäure. Das Gasgemisch wurde in mehreren Reagenzgläsern aufgefangen, danach schnell zu jeder Probe etwa 3 Spatelspitzen TiO_2 -P25 alt zugegeben und wieder verschlossen.

Bei anschließender längerer UV-Bestrahlung (366nm) kam es

Das Ausbleiben der Knallgasreaktion kann, da die Bildung von OH-Radikalen erwiesen ist, nur so erklärt werden, daß die OH-Radikale durch van der Waals-Kräfte festgehalten werden und nicht in die Gasphase gelangen. Bei der Auslösung der Radikalreaktionen an der Oberfläche kommt es durch Wandstöße sehr schnell zum Kettenabbruch. Die Nachlieferung von OH-Radikalen ist zudem relativ langsam.

Nach Forman und Fridovich (104 - 107) sollte Adrenalin ein Nachweisreagenz für O_2^- -Radikale sein. Es wird dabei zu Adrenochrom nach folgender Reaktionsgleichung oxidiert:



Zu einer wässrigen Adrenalinlösung wurde unter Rühren TiO_2 -

P25 alt gegeben. Der Festkörper färbte sich sofort hellgelb. Nach 6 Stunden UV-Bestrahlung war die Lösung leicht rötlich gefärbt und auch das TiO_2 war rot. Nach dem Trocknen sah das TiO_2 dunkelbraunrot aus.

Die Kohlenstoff-Stickstoff-Analyse ergab folgende Werte:

$$1,5\% \text{ C} = 146 \mu\text{Mol Adrenochrom/g TiO}_2$$

$$0,20\% \text{ N} = 143 \mu\text{Mol Adrenochrom/g TiO}_2$$

(2) Blindprobe (ohne TiO_2) unter O_2 :

Eine wässrige Adrenalinlösung wurde ebenfalls 6 Stunden unter Luft mit UV-Licht bestrahlt. Es trat eine Rotfärbung der Lösung auf. Da in beiden Fällen die Rotfärbung von Adrenochrom sichtbar wurde, erscheint diese Reaktion kein eindeutiger Nachweis für O_2^- -Radikale auf der Oberfläche des TiO_2 zu sein.

(3) Probe unter N_2 :

Bei Zugabe von TiO_2 zur Adrenalinlösung trat wiederum die hellgelbe Farbe des Festkörpers auf. Es wurde 15 Minuten Stickstoff über die Suspension geleitet und daraufhin bestrahlt. Es war weder am Festkörper noch in der Lösung eine Farbänderung feststellbar. Nach dem Trocknen des Festkörpers war dieser ockerfarben. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Analyse brachte folgendes Ergebnis:

$$1,31\% \text{ C} = 124 \mu\text{Mol Adrenalin/g TiO}_2$$

$$0,15\% \text{ N} = 109 \mu\text{Mol Adrenalin/g TiO}_2$$

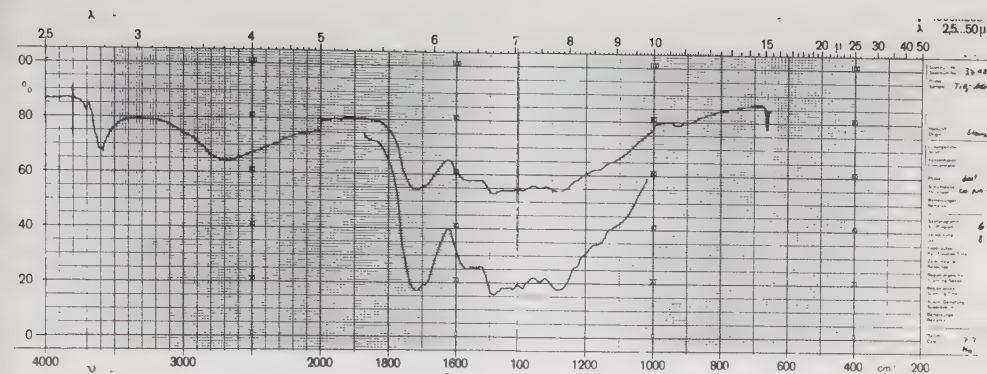


Abb. 68: IR-Aufnahme des auf TiO_2 adsorbierten Adrenochrom
(gegen unbelegtes TiO_2)

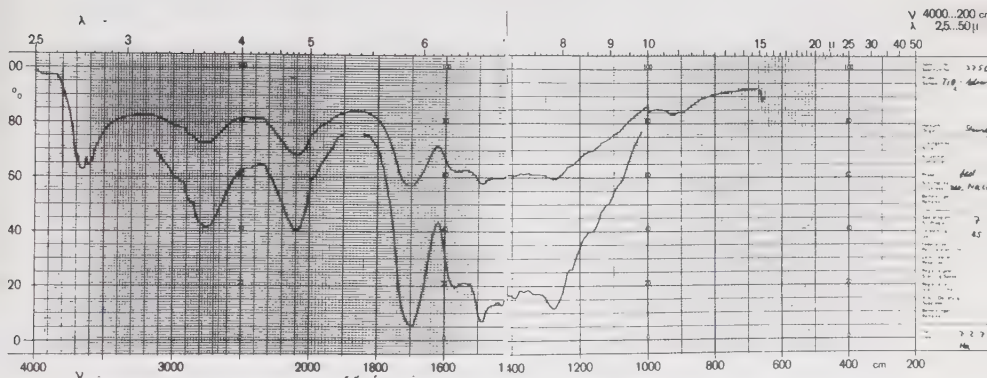


Abb. 69: IR-Aufnahme des auf TiO_2 adsorbierten Adrenalins
(gegen unbelegtes TiO_2)

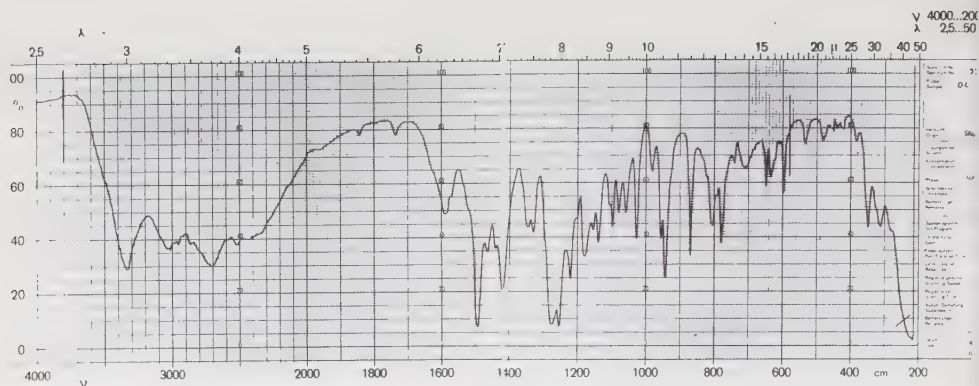


Abb. 70: IR-Aufnahme von DL-Adrenalin

(4) Reaktion von TiO_2 mit einer bestrahlten Adrenalinlösung:

Eine unter Luft bestrahlte wässrige Adrenalinlösung hatte eine rötliche Farbe angenommen. Dazu wurde nun TiO_2 -Pulver gegeben, das sich sofort gelblich färbte. Der Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Danach war er ebenfalls noch gelblich. Nach längerem Stehen des getrockneten Präparats an Luft war das TiO_2 gleichfalls wie TiO_2 -Adrenochrom dunkelbraunrot gefärbt.

Im IR-Spektrum des auf TiO_2 adsorbierten Adrenalins treten zwei Banden bei 2750cm^{-1} und 2100cm^{-1} auf, die sekundären Ammoniumsalzen zugeordnet werden können. Aufgrund der großen Basizität (pks ~ 13) der Aminogruppe des Adrenalins ist es daher leicht möglich, daß sie mit einem Proton einer sauren OH-Gruppe des TiO_2 unter Salzbildung reagierte. Beim roten TiO_2 -Adrenochrom tritt dagegen erstmals eine Bande bei 1690cm^{-1} auf, die auf die C=O-Gruppe des o-Chinonteils von Adrenochrom zurückzuführen ist. Dagegen sind bei TiO_2 -Adrenochrom die beiden Banden bei 2750cm^{-1} und 2100cm^{-1} nicht vorhanden.

IV. Diffuse Reflexionsspektrometrie an belegten TiO₂-Präparaten

4.1. Allgemeine Theorie (108 - 110)

Bei der quantitativen Absorptionsspektroskopie von festen pulverförmigen Stoffen (z.B. Pigmenten), von Suspensionen, von an Oberflächen adsorbierten Stoffen stieß man auf die Schwierigkeit, daß der Strahlungsverlust, der durch Streuung an den Festkörperteilchen auftritt, nicht eliminierbar ist.

Diese Streuung hängt von der Gestalt und besonders stark von der Größe der Teilchen und außerdem von der Wellenlänge der Strahlung ab. Sie läßt sich nur in einfachen Fällen theoretisch erfassen. Bereits im kurzwelligen Infrarot und weitaus noch mehr im Sichtbaren sowie im UV ist die Bedingung, daß die Teilchendimensionen klein gegenüber der Wellenlänge sein sollen, nicht mehr zu erfüllen: Die Streuung überlagert die Absorption dann so stark, daß sich keine brauchbaren Spektren mehr erzielen lassen, ohne sie zu berücksichtigen.

Es ergibt sich daraus die Frage, ob es unter Umständen möglich sei, aus der gemessenen diffusen Reflexion einer zugleich streuenden und absorbierenden Schicht allein das Absorptionsspektrum des betreffenden Stoffes zu gewinnen.

Dies ist auch von praktischem Interesse; in erster Linie für die Charakterisierung und Normung industrieller Produkte (z.B. Pigmente, Kunststoffe, Textilien, Papiere, Farbanstriche usw.), d.h. für die quantitative physikalische Analyse von Körperfarben.

Darüberhinaus ermöglicht es die Untersuchung zahlreicher Probleme, wie zum Beispiel die kinetische Verfolgung von Reaktionen zwischen festen Stoffen, Einfluß der Adsorption

von Molekülen an festen Phasen auf ihr Spektrum, katalytische Einflüsse fester Oberflächen auf die Reaktionsfähigkeit adsorbierter Molekeln mit der Oberfläche selbst, Photochemie adsorbierter Stoffe sowie die quantitative Analyse von Papier- und Dünnschichtchromatogrammen.

Zur Trennung des Einflusses von Streu- und Absorptionsvorgängen auf die spektrale Zusammensetzung der von einer streuenden und absorbierenden Schicht reflektierten oder durchgelassenen Strahlung ist eine Reihe von Theorien entwickelt worden. Bei der Mehrzahl dieser Theorien begnügte man sich mit der Einführung von zwei Konstanten, dem Absorptionskoeffizienten und dem Streukoeffizienten, mit deren Hilfe sich Durchlässigkeit und Reflexion einer Schicht endlicher Dicke ausdrücken lassen.

Durch Einhalten geeigneter Meßmethoden gelingt es sogar, allein aus dem sogenannten diffusen Reflexionsvermögen einer "unendlich dicken", d.h. nicht mehr durchlässigen Schicht die sog. "typische Farbkurve" des betreffenden Stoffes zu gewinnen, die häufig bis auf eine Parallelverschiebung der Ordinate mit dem wahren Spektrum des Stoffes übereinstimmt. Damit wurde nicht nur die quantitative physikalische Analyse von Körperfarben, sondern auch die Lösung von zahlreichen Problemen der oben erwähnten Art ermöglicht.

Reflexionsspektroskopie

Unter Reflexionsspektroskopie versteht man die Untersuchung der von einer Oberfläche reflektierten Strahlung in bezug auf ihre spektrale Zusammensetzung im Vergleich zu der Zusammensetzung der einfallenden Primärstrahlung und auf die Winkelverteilung der Strahlungsleistung.

Zwei Grenzfälle sind dabei wichtig: Entweder es handelt sich um r e g u l ä r e (Spiegel-) Reflexion von einer ideal ebenen Oberfläche oder um d i f f u s e Reflexion von einer

ideal matten Oberfläche. Zwischen beiden Grenzfällen gibt es in der Praxis alle möglichen Übergänge.

Bei der Methode der diffusen Reflexion an matten Oberflächen, die hier angewendet werden soll, setzt man in der Regel voraus, daß die Winkelverteilung der reflektierten Strahlungsleistung isotrop ist, d.h. daß die reflektierte Strahlungsdichte (Flächenhelligkeit) richtungsunabhängig ist (Gültigkeit des Lambertschen Cosinusetzes). Für das Zustandekommen dieser isotropen Winkelverteilung gibt es zwei Vorstellungen: Bei Teilchendurchmessern $d > \lambda$ wird die Strahlung teils durch reguläre Reflexion an unter allen möglichen Winkeln zur makroskopischen Oberfläche geneigten Kristallflächen reflektiert, teils dringt sie ins Probeninnere ein, erleidet dort zahlreiche Reflexionen, Beugungen und Brechungen an den unregelmäßig gelagerten Teilchen und tritt endlich diffus wieder aus der Oberfläche aus. Bei Teilchendurchmessern $d \leq \lambda$ tritt Streuung auf, deren Winkelverteilung nicht isotrop ist. Doch wurde gefunden, daß bei genügend großer Zahl und Schichtdicke eng gepackter Teilchen wieder eine isotrope Streuverteilung zu erwarten ist.

Da eine strenge Theorie der Mehrfachstreuung nicht existiert, haben eine große Anzahl von Autoren versucht, eine phänomenologische Theorie der Absorption und Streuung solcher dicht gepackter Teilchenschichten zu entwickeln. Diese Theorien basieren auf der bereits vorher erwähnten Einführung von zwei Konstanten (Absorptions- und Streukoeffizient). Die gebräuchlichste und einfachste ist die von Kubelka und Munck (109, 110).

Der Zusammenhang zwischen dem diffusen Reflexionsvermögen und den zwei Koeffizienten wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$R_{\infty} = \frac{S}{S + K + \sqrt{K(K+2S)}} ;$$

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \equiv F(R_{\infty}) ;$$

R_{∞} = diffuses Reflexionsvermögen

$K = 2k$ k = Absorptionskoeffizient

$S = 2s$ s = Streukoeffizient

R_{∞} kann leicht gemessen werden und ist allein eine Funktion von K/S , d.h. hängt ausschließlich von dem Verhältnis von Absorptions- zu Streukoeffizient, nicht aber von deren Absolutwerten ab.

4.2. Experimentelles

Es wurde ein Remissionsansatz RA3 (Fa. Zeiss) zum Photometer PMQII verwendet.

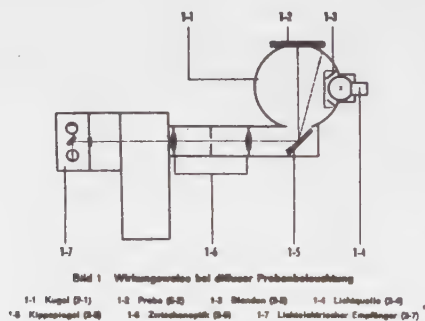


Abb. 71: Remissionsansatz RA3 zum Spektralphotometer PMQII (Aufstellung A)

(1) Eichung der Kugelwand

Zur Eichung der Kugelwand wurden dem RA3 zwei geeichte

Remissionsstandards aus weißem Trübglass beigegeben. Die Eichwerte (Werte des spektralen Remissionsgrads) waren in einer zu jedem Standard mitgelieferten Tabelle angegeben. Durch ausreichende Reinigung ließen sich die in der Tabelle angegebenen Eichwerte der Standards wiederherstellen.

Die Kugelwand des RA3 wurde gegen den einen der beiden Arbeitsstandards bei einigen Wellenlängeneinstellungen geeicht, der andere diente zur Kontrolle des ersten Standards.

Aus der Eich-tabelle entnahm man die am Monochromator einzustellenden Wellenlänge, beginnend mit 380nm.

Im Spektralbereich 380nm bis 500nm wurde zusätzlich das Falschlichtschutzfilter am Monochromator in den Strahlengang gedreht. Der Monochromatorspalt wurde auf die Breite 0,35mm eingestellt. Bei gedrückter Taste des Kippspiegels (dieser ist jetzt auf den Standard gerichtet) sollte am Anzeigegerät der in der Tabelle angegebene Remissionsgrad (Eichwert) eingestellt werden. Die Einstellung erfolgte durch Variation der Verstärkung am Anzeigegerät, die Feineinstellung mit dem 100-Punkte-Regler.

Dann richtete man den Kippspiegel auf die Kugelwand, indem man die Taste freigab. Der jetzt am Anzeigegerät abgelesene Wert war der gesuchte Eichwert der Kugelwand und wurde notiert.

Dieser Eichvorgang wurde bei den anderen Wellenlängen (bis 800nm) wiederholt.

Bei 400nm stellte man den Spalt auf 0,3mm; zwischen 400 und 500nm sollte der Eichwert durch Variation der Spaltbreite eingestellt werden. Bei Wellenlängen > 620nm schaltete man auf den Infrarotempfänger um.

Wellenlänge (nm)	Spaltbreite (mm)
400	0,30
500	0,12
620	0,18
640	0,45
700	0,40

(2) Messung der Proben

Die gepreßte Probe wurde konzentrisch auf die Meßöffnung gelegt. Durch Variation der Spaltbreite am Monochromator und der Verstärkereinstellung am Anzeigegerät wurde für die gewählte Wellenlänge der Eichwert der Kugelwand an der Skala des Anzeigegeräts eingestellt.

Danach richtete man den Kippspiegel auf die Probe (Taste drücken) und las den Remissionsgrad der Probe an der Skala des Anzeigegeräts ab.

Die Probe mußte bis zur Beendigung der beabsichtigten Messung unverändert an der Meßöffnung liegenbleiben.

4.3. Remissionsspektrumsmessungen

(1) Eichung der Kugelwand

Tabelle 70:

λ [nm]	Messung 1 %	Messung 2 %	Messung 3 %	Mittelwert %
380	91,8	92,2	92,3	92,1
390	90,7	90,8	90,9	90,8
400	91,0	91,1	91,2	91,1
420	91,8	92,0	91,9	91,9
440	92,1	92,2	92,3	92,2

Tabelle 70: (Fortsetzung)

λ [nm]	Messung 1 %	Messung 2 %	Messung 3 %	Mittelwert %
460	92,8	92,8	92,8	92,8
480	93,4	93,6	93,5	93,5
500	93,8	93,9	94,0	93,9
520	94,3	94,4	95,5	95,4
540	94,7	94,8	94,9	94,8
560	95,0	95,1	95,1	95,1
600	95,0	95,0	95,2	95,1
620	95,3	95,4	95,4	95,4
640	95,4	95,5	95,6	95,5
660	95,4	95,5	95,4	95,4
680	95,2	95,4	95,3	95,3
700	95,5	95,7	95,8	95,7
750	96,0	96,1	96,2	96,1
800	96,1	96,2	96,3	96,2

(2) Messung der Proben

a) Anatas P25 alt

Tabelle 71:

λ [nm]	Spaltbreite [mm]	Remissionsgrad %	$\frac{K}{S}$
380	0,175	67,0	0,0813
390	0,175	78,8	0,0285
400	0,15	83,9	0,0154
420	0,15	97,0	0,00046
440	0,15	98,6	0,00010
460	0,15	98,8	0,00007
480	0,15	99,2	0,00003
500	0,06	98,3	0,00015

Tabelle 71: (Fortsetzung)

λ [nm]	Spaltbreite [mm]	Remissionsgrad %	$\frac{K}{S}$
520	0,06	98,1	0,00018
540	0,06	98,0	0,00020
560	0,06	98,0	0,00020
580	0,06	97,7	0,00027
600	0,06	97,6	0,00030
620	0,09	97,8	0,00026
640	0,225	97,3	0,00038
660	0,225	97,0	0,00046
680	0,225	97,0	0,00046
700	0,2	96,8	0,00053
750	0,2	96,7	0,00058
800	0,2	96,5	0,00064

Die Spaltbreiten wurden für die anderen Messungen beibehalten.

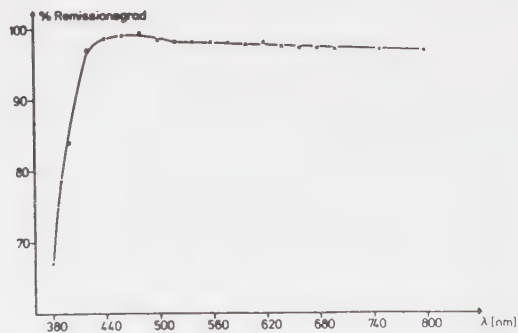


Abb. 72: Remissionsspektrum von TiO_2 -P25 alt

b) TiO_2 -P25 alt mit H_2O_2 belegt (gelb)

Tabelle 72: $\text{TiO}_2 (\text{H}_2\text{O}_2)$

$\lambda [\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$	$\lambda [\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	24,5	1,1633	560	92,8	0,0028
390	32,0	0,7225	580	93,6	0,0022
400	39,3	0,4688	600	94,1	0,0018
420	49,2	0,2623	620	94,4	0,0017
440	58,1	0,1511	640	93,7	0,0021
460	67,6	0,0776	660	93,3	0,0024
480	76,1	0,0375	680	93,4	0,0023
500	82,6	0,0183	700	93,0	0,0026
520	87,9	0,0083	750	92,4	0,0031
540	91,0	0,0045	800	92,1	0,0034

c) TiO_2 -P25 alt mit SnCl_2 belegt (gelb)

Tabelle 73: $\text{TiO}_2 (\text{SnCl}_2)$

$\lambda [\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$	$\lambda [\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	20,5	1,5415	560	59,7	0,1360
390	25,3	1,1028	580	58,2	0,1501
400	30,0	0,8167	600	57,3	0,1591
420	38,0	0,5058	620	56,2	0,1707
440	45,5	0,3264	640	54,2	0,1935
460	52,5	0,2149	660	53,0	0,2084
480	57,8	0,1541	680	52,1	0,2202
500	60,4	0,1298	700	51,5	0,2284
520	61,2	0,1230	750	49,3	0,2607
540	60,8	0,1264	800	47,6	0,2884

d) TiO_2 -P25 alt mit Salicylsäure belegt (gelb)

Tabelle 74: TiO_2 (Salicylsäure)

λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$	λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	38,8	0,4827	560	87,1	0,0096
390	46,7	0,3042	580	88,3	0,0078
400	54,3	0,1923	600	89,3	0,0064
420	62,6	0,1117	620	90,1	0,0054
440	57,8	0,0765	640	90,0	0,0056
460	72,9	0,0504	660	90,3	0,0052
480	77,1	0,0340	680	91,0	0,0045
500	80,3	0,0242	700	91,4	0,0040
520	83,2	0,0170	750	92,0	0,0035
540	85,4	0,0125	800	92,6	0,0030

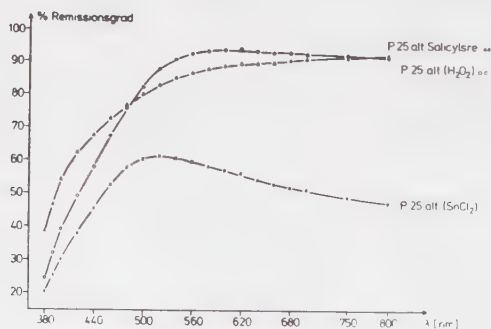


Abb. 73: Remissionsspektren von $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$, $\text{TiO}_2(\text{SnCl}_2)$ und TiO_2 (Salicylsäure)

- e) Reduktion von Rutil PON 144 in Methanol und anschließende Zugabe von AgNO_3 (braun)

Tabelle 75: PON 144 (Ag)

λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$	λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	14,2	2,5921	560	28,2	0,9140
390	17,5	1,9446	580	31,3	0,7539
400	19,4	1,6743	600	34,6	0,6181
420	20,8	1,5078	620	38,0	0,5058
440	21,3	1,4539	640	41,1	0,4220
460	21,7	1,4126	660	44,4	0,3481
480	22,2	1,3633	680	47,9	0,2833
500	22,4	1,3441	700	51,1	0,2340
520	23,7	1,2282	750	57,9	0,1531
540	25,8	1,0670	800	63,2	0,1071

- f) Reduktion von Anatas P25(alt) in Methanol und anschließende Zugabe von AgNO_3 (dunkelbraun)

Tabelle 76: P25 alt (Ag)

λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$	λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	15,7	2,2632	560	13,0	2,9112
390	15,6	2,2831	580	13,8	2,6922
400	15,4	2,3238	600	15,1	2,3868
420	14,9	2,4302	620	16,4	2,1308
440	14,1	2,6166	640	18,4	1,8094
460	13,4	2,7983	660	20,5	1,5415
480	13,0	2,9112	680	22,8	1,3070
500	12,3	3,1265	700	25,0	1,1250
520	12,2	3,1594	750	31,1	0,7632
540	12,4	3,0943	800	36,8	0,5427

Es trat eine leichte Verfärbung der bestrahlten Probestfläche ein.

g) Ag_2O (schwarzbraun)

Tabelle 77:

λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$	λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	7,1	6,0778	560	11,8	3,2963
390	6,6	6,6088	580	12,6	3,0313
400	6,6	6,6088	600	13,5	2,7712
420	6,8	6,3869	620	14,4	2,5442
440	7,3	5,8858	640	15,7	2,2632
460	8,0	5,2900	660	16,9	2,0431
480	8,8	4,7258	680	18,2	1,8383
500	9,4	4,3661	700	19,7	1,6366
520	10,2	3,9530	750	24,0	1,2033
540	11,0	3,6005	800	30,2	0,8066

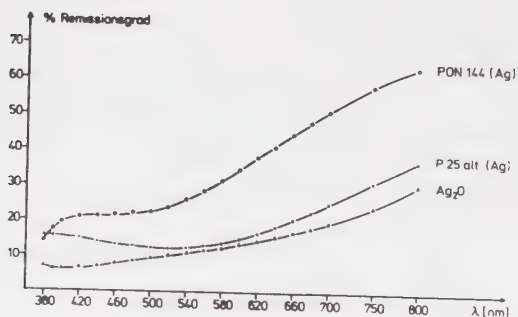


Abb. 74: Remissionsspektren von PON 144(Ag), P 25 alt(Ag) und Ag_2O)

h) Anatas P25 alt in Hg-Atmosphäre bei 170° bestrahlt
(gelb)

Tabelle 78: $\text{TiO}_2(\text{Hg})$

λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$	λ [nm]	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	43,0	0,3378	560	70,3	0,0627
390	47,5	0,2901	580	72,4	0,0526
400	51,8	0,2243	600	74,3	0,0444
420	52,7	0,2123	620	75,1	0,0413
440	52,9	0,2079	640	75,7	0,0390
460	54,2	0,1935	660	76,4	0,0365
480	56,4	0,1685	680	77,2	0,0337
500	59,1	0,1415	700	77,7	0,0320
520	62,5	0,1125	750	78,8	0,0285
540	66,6	0,0838	800	79,6	0,0261

Diese Werte konnten nur erhalten werden, nachdem die gepreßte Probe einen Tag in der Nähe einer eingeschalteten UV-Lampe gelegen hatte. Daraufhin blieben die Remissionswerte konstant. Vorher hatte sich nämlich bei der gleichen Probe gezeigt, daß eine Bestimmung des Remissionsgrades nicht möglich war, da sich die Anzeige dauernd veränderte, wenn man den Lichtstrahl länger auf die Probe richtete oder wenn der Remissionsgrad mehrmals hintereinander gemessen wurde.

λ [nm]	Remissionsgrad %
380	44,8 / 43,0 / 41,5 / 39,4 / 38,6 / 37,9
390	48,5 / 47,7 / 44,3 / 42,1 / 41,7
400	45,1 / 44,9 / 44,6
500	62,0 / 61,9 / 61,8
600	81,2 / 81,1 / 80,9

- i) Reduktion von Anatas P25(alt) in Methanol und anschließende Zugabe von HgSO_4 (tiefgelb)

Tabelle 79: $\text{TiO}_2(\text{HgSO}_4)$

$\lambda[\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$	$\lambda[\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	16,0	2,2050	560	85,3	0,0127
390	16,0	2,2050	580	86,9	0,0099
400	16,0	2,2050	600	88,4	0,0076
420	16,4	2,1308	620	89,5	0,0062
440	18,8	1,7536	640	89,5	0,0062
460	24,0	1,2033	660	90,1	0,0054
480	33,7	0,6522	680	91,0	0,0045
500	50,7	0,2397	700	91,1	0,0043
520	70,7	0,0607	750	92,0	0,0035
540	81,4	0,0213	800	92,5	0,0030

- k) HgO (orangegeb))

Tabelle 80:

$\lambda[\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$	$\lambda[\text{nm}]$	Remission %	$\frac{K}{S}$
380	7,2	5,9804	560	52,5	0,2149
390	7,1	6,0778	580	76,0	0,0379
400	7,1	6,0778	600	85,0	0,0132
420	7,1	6,0778	620	88,0	0,0082
440	7,5	5,7042	640	89,1	0,0067
460	8,4	4,9944	660	90,3	0,0052
480	10,0	4,0500	680	91,2	0,0042
500	13,0	2,9112	700	91,7	0,0038
520	18,8	1,7536	750	93,2	0,0025
540	30,0	0,8167	800	94,0	0,0019

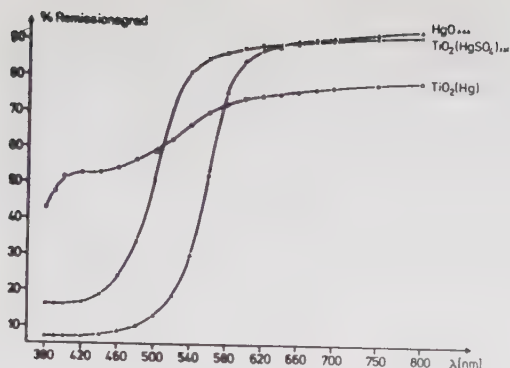


Abb. 75: Remissionsspektren von P25 alt(Hg),
P25 alt(HgSO₄) und HgO

Die Farbkurven der drei gelben TiO₂-Präparate TiO₂(H₂O₂), TiO₂(SnCl₂) und TiO₂(Salicylsäure) sind untereinander sehr ähnlich, ebenso wie auch die reduzierten und silberbelegten Rutil- bzw. Anataspräparate den gleichen Kurvenverlauf wie Ag₂O aufweisen und somit auf Bildung von Ag₂O hindeuten.

Ein Unterschied tritt bei den drei verglichenen Präparaten TiO₂(Hg), TiO₂(HgSO₄) und HgO auf. Während sich TiO₂(HgSO₄) und HgO in ihrem Kurvenverlauf noch sehr gleichen, liegen die Punkte des steilsten Kurvenanstiegs bei verschiedenen Wellenlängen: 500nm für TiO₂(HgSO₄) und 560nm für HgO. Der Kurvenverlauf von TiO₂(Hg) unterscheidet sich gänzlich von den beiden anderen Kurven. Der Punkt des steilsten Kurvenanstiegs liegt zwischen den Werten von TiO₂(HgSO₄) und HgO bei 520nm. Es liegen also verschiedene Spezies auf der Oberfläche des TiO₂ vor.

Diskussion der Ergebnisse

Im ersten Teil dieser Arbeit, der sich mit den chemischen Reaktionen an der TiO_2 -Oberfläche befaßt, wurde die Säurestärke der sauren OH-Oberflächengruppen nach Benesi bestimmt: TiO_2 -P25 alt besitzt $220 \mu\text{Mol OH/g TiO}_2$, wie von Herrmann durch Adsorption von NaOH bestimmt wurde. Die Hälfte (also $110 \mu\text{Mol/g TiO}_2$) dieser OH-Gruppen besitzt einen kleineren pK_S -Wert als die andere. Der pK_B der basischen OH-Gruppen ließ sich analog nicht bestimmen. Es ist jedoch anzunehmen, daß der pK_B der basischen Gruppen zahlenmäßig ungefähr den Werten des pK_S entspricht, da der isoelektrische Punkt von TiO_2 nahe dem Neutralpunkt liegt ($\text{IEP} = 6,6$). Sind und werden Fremdionen wie z.B. H_2PO_4^- , HSO_4^- an der Oberfläche eines TiO_2 -Präparats adsorbiert, so sinkt der pK_S der sauren Gruppen enorm (von $\sim +3,0$ auf ~ -3) ab. Eine exakte Erklärung für diesen eklatanten Abfall des pK_S kann nicht gegeben werden. Es scheint jedoch möglich, daß die leeren d -Orbitale des Ti-Ions, an das ein adsorbiertes Fremdion gebunden ist, negative Teilladungen von der adsorbierten Spezies herüberziehen und damit gleichzeitig die Abspaltung des Protons des Fremdions wesentlich begünstigen. Durch diesen Versuch einer Erklärung können jedoch nur geringe pK_S -Wertsänderungen beschrieben werden, nicht aber der obengenannte starke pK_S -Abfall.

Werden Phenole oder Phenolderivate (PHB-ester oder p-Nitrophenol) an TiO_2 adsorbiert, so färbt sich das TiO_2 gelb. Ähnliche Gelbfärbungen an Ti^{4+} bzw. TiO_2 wurden bereits von Jenne-Baumann (10), Herrmann (9) und Kern (111) beschrieben. In manchen Fällen (Salicylsäure, Salicylaldehyd) läßt sich diese Gelbfärbung des TiO_2 durch Chelatbildung erklären. Bei Verbindungen wie Phenol jedoch, die keine Befähigung zur Chelatbildung besitzen, kann diese Verfärbung des TiO_2 nur durch einen Charge-Transfer-Effekt erklärt werden. Versuche über die EDA-Effekte bei TiO_2 mit Elektronenakzeptoren

wurden von Kern durchgeführt. Dabei trat TiO_2 als Elektronendonator auf. Er führte dies auf die Photohalbleitereigenschaften des TiO_2 und damit auf die Elektronen im Leitfähigkeitsband zurück. In meinem Falle tritt TiO_2 jedoch als Elektronenakzeptor und die organischen Verbindungen als Donatoren auf. Da TiO_2 leere 3d-Orbitale besitzt, ist es unter Umständen leicht möglich, daß die Elektronen der adsorbierten Spezies in diesen Orbitalen aufgenommen werden können und TiO_2 deswegen als Elektronenakzeptor fungieren kann. Eine gewisse Bestätigung für diese Elektronenakzeptorfunktion des TiO_2 ergibt sich bei der Adsorption von SnCl_2 . Auch hierbei färbt sich TiO_2 wieder gelb. Die Intensität der Gelbfärbung ist pH abhängig, das Maximum liegt bei pH 1,5 - 2,5. Diese Gelbfärbung des TiO_2 kann ebenfalls mit Hilfe der EDA-Komplextheorie erklärt werden. Ließ man nun die getrocknete gelbe Substanz an Licht stehen, so färbte sich das TiO_2 blaugrau. Es trat offensichtlich eine Reduktion des TiO_2 durch vollständigen Elektronenübergang in die d-Orbitale des Titanions ein.

Eine weitere Eigenschaft des TiO_2 , die es zu untersuchen galt, ist seine photochemische Aktivität. Ursprünglich stand das Photooxidationsvermögen des TiO_2 seiner allgemeinen Verwendung als Weißpigment entgegen. Heute gilt, nachdem die Mängel des TiO_2 in der Praxis weitgehend beseitigt wurden, diese Eigenschaft als interessantes Arbeitsgebiet vieler Wissenschaftler.

TiO_2 ist ein photochemische Halbleiter und kann durch Licht geeigneter Wellenlänge (366nm) angeregt werden, d.h. Elektronen aus dem Valenzband werden durch Photonen angeregt und werden somit ins Leitfähigkeitsband gehoben. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband beträgt etwa 3,1eV. Dadurch wird ein Exciton erzeugt, d.h. im Valenzband entsteht durch Anheben des Elektrons ins Leitfähigkeitsband gleichzeitig ein positives Loch (auch Defekt-

elektron genannt). Die Elektronen im Leitungsband entsprechen Ti^{3+} -Ionen im Gitter oder Elektronen auf Anionen-Fehlstellen. Die Defektelektronen werden formal durch O^- -Ionen im Gitter oder durch OH-Radikale an der Oberfläche beschrieben. Das Defektelektron reagiert mit einem OH^- -Ion der Oberfläche und bildet somit OH-Radikale, die durch van der Waals Kräfte an die Oberfläche gebunden sind. Sie sind sehr starke Oxidationsmittel und können eine Vielzahl von organischen Substanzen oxidieren, z.B. Methanol zu Formaldehyd oder Benzol zu Phenolderivaten.

Mit Knallgas und festem Methanol bei 77°K tritt dagegen keine Reaktion auf. Die Bildung von OH-Radikalen bei der UV-Belichtung von TiO_2 konnte einerseits direkt durch ESR-Messungen (26) und andererseits chemisch durch Oxidation von Acetanilid nachgewiesen werden. Die Hydroxylierung des Acetanilids (13) erfolgt nur in o- und p-Stellung zur acetylierten Aminogruppe, was auf eine Reaktion mit OH-Radikalen deutet.

Das Redoxpotential der Defektelektronen oder der daraus gebildeten OH-Radikale konnte zu ungefähr +0,3V bestimmt werden.

Eine Rekombinationsreaktion für Elektronen-Defektelektronen-Paare findet offensichtlich in nur geringem Umfange statt, wie die verhältnismäßig große Quantenausbeute von 0,3 für die photochemische Oxidation von Methanol an TiO_2 beweist. Darüberhinaus können die photochemisch erzeugten Defektelektronen weitere unerwartete Oxidationsreaktionen bewirken. So wird der Farbstoff Buttergelb bei Belichtung in Anwesenheit von TiO_2 zu 4,4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol (13) und Dimethylanilin zu Kristallviolett oxidiert.

Elektronen im Leitfähigkeitsband, die formal als Ti^{3+} -Ionen oder Fehlstellenelektronen beschrieben werden können, reagieren in Anwesenheit von Sauerstoff zu O_2^- -Ionen. Dadurch kann

Sauerstoff an der Oberfläche chemisorbiert werden. Diese Hyperoxid-Ionen sind ebenfalls starke Oxidationsmittel. Sie konnten jedoch durch Oxidation von Adrenalin zu Adrenochrom nicht eindeutig nachgewiesen werden. Mit adsorbierten Ag^+ -Ionen reagieren diese Elektronen unter Bildung von elementarem Silber. Durch physikalische Entwicklung konnte diese Bildung von Ag sogar sichtbar gemacht werden. Wird dagegen TiO_2 in Methanol unter Luftausschluß reduziert (erkennbar an der blauen Reduktionsfarbe des TiO_2) und danach eine Silbersalzlösung zugegeben, so färbt sich das TiO_2 sofort hellbraun. Die Ursache dieser Braunfärbung ist noch unbekannt. Reflexionsspektren dieses Präparats deuten jedoch auf Bildung von Ag_2O hin. Erstmals konnten in dieser Arbeit direkte Reaktionen dieser Elektronen im Leitfähigkeitsband mit organischen Halogenverbindungen nachgewiesen werden. Aus chlorhaltigen Substanzen wie z.B. Chloressigsäure und Tetrachlorkohlenstoff werden Chlorid und Radikale freigesetzt. Köster und Asmus (91) fanden, daß aus CCl_4 durch Angriff von solvatisierten Elektronen, die sie durch Radiolyse von H_2O erhielten, Chlorid freigesetzt wird. CCl_4 wird von OH-Radikalen nicht angegriffen. Analog können auch die Elektronen im Leitfähigkeitsband reagieren. Unter Luftausschluß reagieren ungefähr $110\ \mu\text{Val}$ Elektronen/g TiO_2 mit Chloressigsäure. Den gleichen Wert erhält man bei der jodometrischen Oxidation von reduziertem, blauen TiO_2 in Methanol (11, 13). Daraus folgt, daß bei der Bestrahlung von $1\text{g TiO}_2 \sim 110\ \mu\text{Val}$ Elektronen und $110\ \mu\text{Val}$ Defektelektronen entstehen. Bestrahlt man dagegen unter Luftzutritt, so wird Chloressigsäure unbegrenzt zersetzt und es bilden sich auch Verbindungen höherer Molmasse aus den zurückbleibenden Radikalen. Bei Bestrahlung unter Luftausschluß konnte massenspektrometrisch Glykolsäure und sehr wahrscheinlich Bernsteinsäure gefunden werden. Die fortlaufende Zersetzung der Chloressigsäure bei Anwesenheit von Sauerstoff dürfte auf die oxidierende

Wirkung der O_2^- -Ionen zurückzuführen sein.

Zuletzt konnte noch nachgewiesen werden, daß das von Kaluza (11) im Hg-Dampf bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff hergestellte gelbe TiO_2 -Präparat reflexionsspektrometrisch wenig Ähnlichkeit mit HgO besitzt. Eine wesentlich größere Ähnlichkeit mit dem Reflexionsspektrum des HgO weist das Spektrum eines gelben TiO -Präparates auf, das bei der Adsorption von Hg^{2+} -Ionen an ein reduziertes, blaues TiO_2 entstand.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem ein durch Flammenhydrolyse aus TiCl_4 hergestelltes, feinteiliges Anataspräparat P25 (alt) untersucht, aber auch andere Anatas- und Rutilpräparate.

Es war bekannt, daß die TiO_2 -Oberfläche OH-Gruppen sauren und basischen Charakters trägt. Die Acidität der sauren Gruppen wurde durch Titration nach Benesi mit Hilfe von Adsorptions-Indikatoren bestimmt: bei P25 (alt) besitzt die Hälfte der sauren OH-Gruppen einen pK_S -Wert zwischen 3,3 und 4,8, die andere Hälfte einen $\text{pK}_\text{S} > 4,8$. Präparate, die adsorbierte Salzsäure oder Schwefelsäure enthielten, waren stärker sauer. Nach Austausch der basischen OH-Ionen der Oberfläche gegen H_2PO_4^- -Ionen wurde die überraschend hohe Acidität von $-5,6 < \text{pK}_\text{S} < -3,0$ gefunden, die auf den Einfluß der unbesetzten d-Orbitale des Ti auf die H_2PO_4^- -Gruppen zurückzuführen sein dürfte. Versuche, auf analoge Weise die Basenstärke der basischen OH-Gruppen zu bestimmen, brachten kein befriedigendes Ergebnis, da die verwendeten Indikatoren keine klaren Farbumschläge zeigten.

Bei der Adsorption von Phenol und Phenolderivaten wie z.B. p-Hydroxybenzoesäureester, o- und p-Nitrophenol färbte sich das TiO_2 gelb. Bei einigen dieser Verbindungen, z.B. Salicylsäure und Salicylaldehyd läßt sich die Gelbfärbung auf eine Chelatbildung zurückführen. Bei anderen Verbindungen, bei denen die Alkalisalze ungefärbt sind und eine Chelatbildung nicht möglich ist, z.B. bei Phenol, muß die Färbung auf einen Charge-Transfer-Effekt zurückgeführt werden. Mit Salicylsäure wurde ein Umsatz entsprechend der Gesamtkonzentration an OH-Gruppen erreicht, mit Salicylaldehyd und p-Hydroxybenzoesäureester reagierte nur die Hälfte, mit Phenol und p-Nitrophenol nur ein Viertel der OH-Gruppen. Wird das Reaktionswasser nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so ist der Umsatz geringer. o,o'-Dihydroxyazobenzol-Derivate

wurden mit einer Ausnahme weniger gut an TiO_2 adsorbiert.

Aus Silbersalzlösungen (AgNO_3 , AgClO_4 , AgF) wurden Ag^+ -Ionen durch Austausch aller Protonen der sauren OH-Gruppen adsorbiert. Bei Verwendung von AgF trat recht schnell eine Dunkelfärbung ein, die darauf zurückgeführt werden kann, daß F^- -Ionen unter Verdrängung von OH^- -Ionen spezifisch adsorbiert werden; mit den OH^- -Ionen wird Ag_2O ausgefällt, wie aus dem höheren Ag-Gehalt und aus dem Reflexionsspektrum folgt.

Bei Belichtung werden auch die anderen Ag^+ -belegten Präparate dunkel, der Vorgang ist im Dunkeln langsam reversibel.

Aus Sn^{2+} -Lösungen wird Sn^{2+} unter Gelbfärbung adsorbiert. Maximale Gelbfärbung tritt bei pH 1,5 - 2,5 auf. Nach Auswaschen mit Wasser war pro saure OH-Gruppe ein Sn^{2+} -Ion gebunden. Aus der SnCl_2 -Lösung war im Adsorptionsgleichgewicht jedoch mehr Sn^{2+} adsorbiert, offenbar in Form mehrkettiger Hydroxokomplexe. Beim Stehen tritt allmähliche blaugraue Verfärbung auf, offenbar durch Reduktion des TiO_2 .

Bei UV-Bestrahlung von TiO_2 in organischen Stoffen, z.B. Methanol, unter Sauerstoffausschluß wird TiO_2 unter Blaufärbung reduziert, während die gebildeten Defektelektronen die organischen Stoffe oxydieren, wobei intermediär OH-Radikale entstehen. Die Reaktion unterbleibt bei -196°C . Die gleiche Blaufärbung erhält man auch ohne Bestrahlung mit Grignardverbindungen.

Die Zahl der Reduktionsäquivalente in blauem TiO_2 wurde durch jodometrische Titration bestimmt. Bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid wurde die Bildung von Äthan nachgewiesen. Das Verhalten der reduzierten blauen TiO_2 -Präparate beim Erhitzen im Vakuum wurde untersucht.

Wurden freie OH-Gruppen durch H_2PO_4^- oder H_2AsO_4^- -Ionen ersetzt, so nahm die Zahl der mit Jod titrierbaren Reduktionsäquivalente entsprechend ab. Mit Fluoridionen konnte

die photochemische Reduktion nicht inhibiert werden. Zusatz von $K_4 [Fe(CN)_6]$ und $K_3 [Fe(CN)_6]$ als Rekombinationszentren nach einem Vorschlag von Morrison blieb ohne Wirkung.

Versuche von Renz, der vollständige Reduktion zu TiO_2 oder löslichen Ti^{3+} -Verbindungen in salzsaurer Lösung beschrieben hat, konnten nicht bestätigt werden.

Bei Zusatz von $AgNO_3$ - oder $AgClO_4$ -Lösung zu blauem TiO_2 trat eine ockerbraune Farbe auf, die dann allmählich in schwarz umschlägt. Die Ursache der braunen Färbung ist noch unbekannt.

An der Luft belichtetes TiO_2 ließ sich mit einer Ag^+ -Lösung physikalisch entwickeln. Offenbar wird es durch adsorbierte Verunreinigungen reduziert, obwohl mit dem Auge keine Veränderung bemerkbar ist.

Das Redoxpotential bei den durch Absorption von UV-Quanten gebildeten Defektelektronen oder der daraus entstehenden OH-Radikale wurde durch Beobachtung der Blaufärbung in verschiedenen Redoxsystemen zu ungefähr +0,3V bestimmt. V^{3+} -Ionen reduzieren das TiO_2 , VO^{2+} -Ionen werden mit leuchtend grüner Farbe fest adsorbiert. Adsorbierte Uranylionen werden bei Bestrahlung hingegen reversibel zu einer violetten Verbindung ($U_3O_8 \cdot xH_2O$?) reduziert; das Phänomen trat auch mit Al_2O_3 , SiO_2 und ZnO auf.

Photokatalytische Aktivität wurde bei der Reaktion mit benzolischer Buttergelb-Lösung nur im Wellenlängenbereich 328 - 408nm beobachtet, in Übereinstimmung mit früheren Messungen bei der Photooxidation von Quecksilberdampf.

Bei der photochemischen Reduktion in organischen Stoffen traten bemerkenswerte Unterschiede auf, mit Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Anilin und Dimethylanilin trat keine Blaufärbung auf. Benzol reagierte

relativ langsam. Bei Verwendung von Dimethylanilin entstand ein graugelbes Adsorbat, das sich bei Luftzutritt violett-blau verfärbte. Das Reaktionsprodukt wurde als Kristallviolett identifiziert. Bei Bestrahlung unter Benzol in Gegenwart von Sauerstoff entstehen in kleinen Mengen Phenole und Polyphenole; daneben entstehen auch andere Reaktionsprodukte, die wahrscheinlich Carboxylgruppen enthalten.

Es gelingt nicht, adsorbierte Phenole unzersetzt von der TiO_2 -Oberfläche zu desorbieren. Nach Bestrahlung unter Benzol wurden durch Dünnschichtchromatographie die gleichen Desorptionsprodukte beobachtet.

Chlorhaltige organische Substanzen, z.B. CCl_4 oder Chlor-essigsäure, reagieren bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht mit TiO_2 unter Bildung von Cl^- -Ionen und Radikalen. Unter Luftausschluß entspricht der Umsatz den nach Bestrahlung in Methanol titrierbaren Reduktionszentren.

Die Reaktion mit den Halogenverbindungen wird also durch die erzeugten Leitfähigkeitselektronen bewirkt. Bei Chlor-essigsäure wurden als Reaktionsprodukt Glykolsäure und mit großer Wahrscheinlichkeit Bernsteinsäure nachgewiesen. Die Reaktion hat keine meßbare Aktivierungsenergie. Wird bei Luftzutritt bestrahlt, so kann die Chloressigsäure in unbegrenzter Menge zerstört werden.

Bei Bestrahlung von TiO_2 in Styrol wird Polystyrol gebildet, das zu einem erheblichen Teil sehr fest adsorbiert ist. Das TiO_2 wird dabei hydrophob.

Der Sauerstoffverbrauch bei der Bestrahlung von TiO_2 in Benzol wurde mit der Warburg-Methode verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab. Für verschiedene TiO_2 -Präparate ergab sich kein direkter Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche oder der OH-Belegung.

Die Quantenausbeute bei der Reaktion mit Methanol wurde zu

0,3 bestimmt. Meßfehler können höchstens einen zu niedrigen Wert für die Quantenausbeute bewirken. Die Rekombination der erzeugten Elektronen-Defektelektronen-Paare ist erstaunlich gering.

Knallgas kann mit bestrahltem TiO_2 nicht gezündet werden, es werden also keine OH-Radikale in die Gasphase desorbiert. Von verschiedenen gefärbten Reaktionsprodukten wurden diffuse Reflexionsspektren gemessen, um Hinweise auf eventuelle Identität der farbgebundenen Spezies zu gewinnen. Bei Adsorption von Hg^{2+} -Ionen an reduziertes, blaues TiO_2 entsteht eine Gelbfärbung, die aber ein anderes Reflexionsspektrum liefert als das Bestrahlungsprodukt in Hg-Dampf und Sauerstoff. Das Spektrum ähnelte eher dem von HgO . Mit H_2O_2 , Sn^{2+} -Ionen und Salicylsäure belegte TiO_2 -Präparate lieferten sehr ähnliche Reflexionsspektren.

Literaturverzeichnis

- (1) H.P. Boehm, Angew. Chem. 78, 617 (1966)
- (2) H.P. Boehm u. M. Herrmann, Z. anorg. allg. Chemie 352, 156 (1967)
- (3) R. Flaig-Baumann u. M. Herrmann, H.P. Boehm, Z. anorg. Ch. 372, 296 (1970)
- (4) H.P. Boehm, Kolloid-Z. und Z. für Polym. 227, 17 (1968)
- (5) J.T. Smith, Nature (London) 201, 67 (1964)
- (6) D.J.C. Yates, J. phys. Chem. 65, 746 (1961)
- (7) D.G. Parfitt, J. Ramsbotham, C.H. Rochester, Trans. Far. Soc. 67, 841 (1971)
- (8) M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu, J. Phys. Chem. 75, 1216 (1971)
- (9) M. Herrmann Dissertation Univ. Heidelberg (1965)
- (10) R. Jenne-Baumann Dissertation Univ. Heidelberg (1968)
- (11) U. Kaluza Dissertation Univ. Heidelberg (1969)
- (12) P. Fürniss Dissertation Univ. Heidelberg (1970)
- (13) H. Steinle Diplomarbeit Univ. München (1972)
- (14) H. Miller Zulassungsarbeit Univ. München (1973)
- (15) T.J. Gray, C.C. McCain, N.G. Masse, J. Phys. Chem. 63, 472 (1959)
- (16) T.S. Hurlen, Acta Chem. Skand. 13, 365 (1959)
- (17) K.S. Fjørland, Acta Chem Skand. 18, 1267 (1964)
- (18) K. Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1966)
- (19) C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, Trans. Farad. Soc. 34, 570 (1938)
- (20) C. Renz, Helv. Chim. Acta 4, 961 (1921)
- (21) A.E. Jacobsen, Ind. Eng. Chem. 41, 523 (1949)
- (22) W.A. Weyl, T. Fjørland, Ind. Eng. Chem. 42, 257 (1950)
- (23) A.L.G. Rees: Chemistry of The Defect Solid State, Methuen (1954) London
- (24) Y.L. Sandler, J. Phys. Chem. 58, 54 (1954)
- (25) A.G. Vondjidis, W.C. Clark, Nature 198, 278 (1963);
Nature 203, 635 (1964)

- (26) H.G. Völz, G. Kämpf, G.H. Fitzky, Kongressbuch X.
Fatipeec-Kongress, Verlag Chemie (1971), Seite 107
- (27) H.G. Völz, G. Kämpf, G.H. Fitzky, Farbe u. Lack 78,
1037 (1972)
- (28) G. Rappold, Zulassungsarbeit, Univ. München (1972)
- (29) Informationsschrift Nr. 24: Photoreaktoren, Otto Fritz
G.m.B.H., Hofheim/Ts.
- (30) C. Walling, J. Am. Chem. Soc. 72, 1164 (1950)
- (31) H.A. Benesi, J. Am. Chem. Soc. 78, 5490 (1956)
- (32) H.A. Benesi, J. Phys. Chem. 61, 970 (1957)
- (33) A.E. Hirschler, J. Catalysis 2, 428 (1963)
- (34) R.J. Bertolacini, Anal. Chem. 35, 599 (1963)
- (35) D. Brand, Dissertation, Univ. Heidelberg (1966)
- (36) S. Eulig, Dissertation, Univ. Heidelberg (1970)
- (37) K. Tanabe: Solid Acids and Bases, Academic Press
New York/London (1970)
- (38) L.P. Hammett, A.J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc. 54,
2721 (1932)
- (39) S. Malinowsky, S. Szczepanska, A. Bielanski,
J. Catalysis 4, 324 (1965)
- (40) S. Malinowsky, S. Szczepanska, J. Catalysis 2, 310 (1963)
- (41) K. Tanabe, T. Yamaguchi, J. Res. Inst. Catl. 11,
179 (1964)
- (42) J. Take, N. Kikuchi, Y. Yoneda, J. Catalysis 21,
164 (1971)
- (43) F. Weygand, F. Csendes, Chem. Ber. 85, 45 (1952)
- (44) A. Rosenheim, O. Sorge, Ber. dt. chem. Ges. 53, 932 (1920)
- (45) A. Rosenheim, G. Schendel, Z. anorg. all. Chem. 196,
160 (1931)
- (46) L. Sommer, Z. anorg. allgem. Chem. 321, 191 (1931)
- (47) L. Fieser u. M. Fieser: Lehrbuch der org. Chemie,
Verlag Chemie (1955)
- (48) A. Hantzsch, Ber. dt. chem. Ges. 39, 3089 (1906)
- (49) H. Kaufmann, Ber. dt. chem. Ges. 40, 843 (1907)
- (50) H. Pauly, Ber. dt. chem. Ges. 48, 934 und 2010 (1915)
- (51) N.V. Sidgwick, Nature 169, 732 (1952)

- (52) H.A. Staab: Einführung in die theoret. org. Chemie,
Verlag Chemie (1962)
- (53) R. Forster: Organic Charge-transfer Complexes,
Academic Press, New York (1969)
- (54) J. Yarwood: Spectroscopy and Structure of Molecular
Plenum Press
- (55) G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe,
Springer Verlag, Heidelberg (1961)
- (56) L.J. Bellamy: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution,
Steinkopf-Verlag, Darmstadt (1955)
- (57) D.H. Williams, J. Fleming: Spektroskop. Methoden in d.
org. Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart (1968)
- (58) R. Brändli, P. Rys, H. Zollinger, H.R. Oswald, F. Schweizer,
Helv. Chim. Acta 70, 1133 (1970)
- (59) G.O. Müller: Praktikum der quantitat. Analyse, Hirzel-
Verlag (1966)
- (60) H. Knoll, U. Kühnhold, Angew. Chem. 99, 998 (1967)
- (61) Yu.D. Pimenov, V.E. Kholmogrov: Vestu. Leningr. Univ.
21 (10), Ser. Fiz. i. Khim. Nr. 2 (1966)
21; siehe Chem. Abstr. 65, 11554a (1966)
- (62) J.F. Spencer, E.M. Stokes, J. Chem. Soc. 93, 70 (1908)
- (63) L. Fieser - M. Fieser: Reagents for org. Synthesis,
Verlag Chemie, Weinheim (2.Aufl.), S.410
(1962)
- (64) C.M. Hollabaugh, J.J. Chessick, J. physic. Chem. 65,
1681 (1961)
- (65) J. Gebhardt, K. Herrington, J. physic. Chem. 62, 120
(1958)
- (66) A. Goetz, E.C.Y. Inn, Rev. Mod. Phys. 20, 131 (1948)
- (67) H. Lux: Praktikum der quantitat. anorg. Analyse,
Verl. Bergmann, München (1963)
- (68) E. Berman: The Itek-RS-Process, Washington D.C. (1967)
- (69) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl.,
Bd. 13, Vrl. Urban-Schwarzenberg, Stgt.
- (70) S.R. Morrison. Th. Freund, C.A. 77, 63489h (1972)
- (71) Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Co.
Cleveland (Ohio) 52ned. (1971/72)

- (72) L. Gmelin: Handb. der anorg. Chemie, 18. Aufl.,
Band Vanadium B1, S.184, S.231
- (73) P. Karlson: Kurzes Lehrbuch der Biochemie, G. Thieme
Verlag (1967)
- (74) Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie Band 6/2, 62
(1963) Georg Thieme Verlag Stuttgart
- (75) G.M. Schwab, A. Issidoridis, Berichte d. dt. chem. Ges.
75, 1048 (1942)
- (76) F. Ephraim, M. Mezener, Helv. Chim. Acta 16, 1271 (1933)
- (77) L. Gmelin: Handbuch der anorg. Chemie, Band Uran,
S.100/101, 8. Aufl.
- (78) S. Ebelman, Liebigs Annalen Chem. 43, 295 (1892)
- (79) J. Aloy, Bul. Soc. Chim. France 3, 23, 369 (1900)
- (80) G.M. Schwab, Adv. in Catalysis 9, 223 (1957)
- (81) Ch. Schneider, Naturwiss. 55, 197 (1968)
- (82) B. Kolb: Gaschromatographische Analyse von silylierten
Phenolen (Firmenschrift Perkin-Elmer)
- (83) W. Grassmann, H. Hörmann, A. Harth, Makrom. Chem. 21,
37 (1956)
- (84) H. Endres, H. Hörmann, Angew. Chemie 6, 228 (1963)
- (85) K. Randerath: Dünnschichtchromatographie, Verlag Chemie,
Weinheim (1965), S. 173
- (86) E. Stahl: Handbuch der Dünnschichtchromatographie,
Springer-Verlag, Berlin (1963), S.226
- (87) J.E. Koch, W. Krieg, Chemikerzeitung 62, 140 (1938)
- (88) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie Bd.6/II E, S.767
- (89) R. Huisgen: Organische Chemie, Verl. Akadem. Buchhandlg.
München (1969)
- (90) A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg: Einführung in
d. Strahlenchemie, Verlag Chemie, Wein-
heim (1969)
- (91) A. Köster, K.-D. Asmus, Z. für Naturforsch. 266, 1104
(1971)
- (92) E. Rudberg, Z. f. Physik 24, 247 (1924)
- (93) F. Pascher, Diplomarbeit, Univ. München (1956)
- (94) J. Barcroft, J.S. Haldane, J. Physiol. 28, 232 (1902)

- (95) O. Warburg, Biochem. Zeitschr. 142, 317 (1932)
- (96) W.W. Umbreit, R.H. Burris, J.F. Stouffer: Manometric
Techniques and Related Methods for the
Study of Tissue and Metabolism,
Burgess Publishing, Minneapolis (1948)
- (98) C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. A220, 104 (1953)
- (99) H. Hatchard, C.A. Parker, Proc. Roy. Soc. A235, 518
(1956)
- (100) Gattermann-Wieland: Praxis d. org. Chemikers (1972),
Verlag de Gruyter Berlin, Aufl. T1
- (101) G. Romijn, Z. für Analyt. Ch. 36, 19 (1897)
- (102) E. Bremanis, Anal. Chemie 130, 44 (1949/50)
- (103) R. Müller, persönliche Mitteilung
- (104) H.J. Forman, I. Fridovich, Science 175, 339 (1972)
- (105) I. Fridovich, J.M. McCord, J. Biol. Chem. 244, 6049 (1969)
- (106) D.E. Green, D. Richter, Biol. J. 31, 596 (1937)
- (107) D.M. Valerino, J.J. McCormack, Fed. Proc. 28, 545 (1969)
- (108) G. Kortüm: Reflexionsspektroskopie, Verlag Springer,
Berlin (1969)
- (109) P. Kubelka, F. Munk, Z. Techn. Physik 12, 593 (1931)
- (110) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am. 38, 448 (1948)
- (111) H. Kern, Dissertation Univ. Heidelberg (1971)
- (112) a) Gmelin: Handb. der anorg. Chemie Bd. Zinn, 8.Aufl.,
S.49
b) J.D. Donaldson, J.F. Knifton, J. Chem. Soc. 4801
u. 6107 (1964)
- (113) N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner,
Faraday Disc. 58 im Druck (1974)
- (114) R.I. Bickley, G. Munuera, F.S. Stone, J. of Catalysis
31, 398 (1973)
- (115) G. Irick, J. of Appl. Polymer. Science 16, 2387 (1972)

Lebenslauf

Zur Person:

Johann E. Steinle

geboren am 29. November 1946 in Augsburg

Vater: Johann Steinle, Oberamtsrat

Mutter: Margarethe Steinle geb. Raupp

Heirat: 2. Mai 1974

Ehefrau: Christine Steinle geb. Brey

geboren am 4. Januar 1952 in Augsburg

Schule:

1953 bis 1957 Volksschule in Augsburg

1957 bis 1966 Neusprachl. Gymnasium in Augsburg

Abitur ebendort am 19.7.1966

Studium:

Wintersemester 1966/67: Chemie an der Universität München

Diplomchemiker-Vorprüfung am 14.4.1969 in München

Diplomchemiker-Hauptprüfung am 17.4.1972 in München

Wissenschaftliche Hilfskraft von September 1971 bis Juli 1972

Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle seit
August 1972

Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

